# Ueber die Umwandlungen des aci-Nitrocumaranons und über polychrome und chromotrope Salze des Isonitrosocumaranons.

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

**hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Curt Brachmann
aus Wiesbaden.

**Rostock**
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1911.

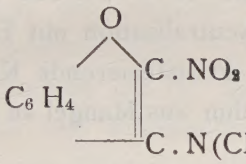
Referent: Herr Professor Dr. Stoermer.

Meinen Eltern.

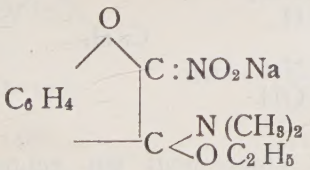
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0090

Durch Umsetzung des 1-Nitro-2-Bromcumarons mit sekundären Aminbasen hatte Mielck[1] die dialkylierten 2-Amidocumarone erhalten, deren einfachster Vertreter folgende Formel besitzt:



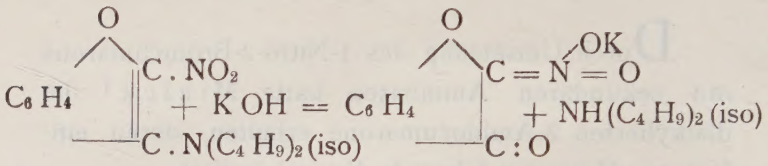
Da verschiedene in 2-Stellung substituierte 1-Nitrocumarone, wie zum Beispiel das 1-Nitro-2-Bromcumaron und das 1-Nitro-2-Aethoxycumaron, die Eigenschaft besitzen Natriumäthylat zu addieren, so versuchte Mielck durch Anlagerung von Natriumäthylat an die 1-Nitro-2-Dialkylamidocumarone zum Natriumsalz des 1-Nitro-2-Dialkylamidoäthoxycumarans zu gelangen:[2]



Bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das am leichtesten zugängliche 1-Nitro-2-Diisobutyl-

1) Dissertation, Rostock 1909. S. 8.
2) Dissertation, Rostock 1909. S. 20.

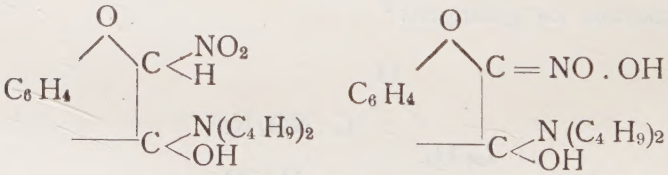
amidocumaron ergab sich jedoch, dass zu ca. 80 % der Theorie das Kaliumsalz des aci-Nitrocumaranons entstanden war. [1]



Daneben konnte Mielck aus der alkalischen Mutterlauge nach Neutralisation mit Essigsäure noch zwei weitere, gut kristallisierende Körper isolieren, deren Aufklärung ihm aus Mangel an Material jedoch nicht gelang.

Die Untersuchung dieser Verbindungen ergab jetzt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass es sich um das 1-Nitro-2-Diisobutylamidooxycumaran, sowie um das Lakton der o-Oxyphenyl-α-Diisobutylamidoessigsäure handelt.

Für die erst genannte Verbindung kommen zwei Formeln in Betracht:



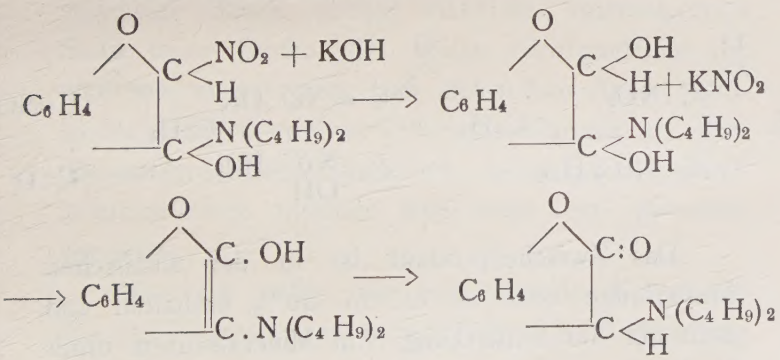
Nach der einen liegt ein echter Nitrokörper, nach der zweiten ein Isonitrokörper vor. Die ersteren werden gemäss einem Vorschlage von Hantzsch [2]

1) Mielck, Dissertation Rostock 1909. S. 64.
2) B. 32, 577. (1899).

Pseudosäuren genannt, weil sie nur unter Änderung ihrer Konstitution Salze zu bilden vermögen; die letzteren nannte Bamberger[1] Nitronsäuren. Hantzsch schlägt nun vor, wenn der bislang gebräuchliche Name sich auf die Pseudosäure bezieht, so wird aus ihm der Name der echten Säure nur durch die Vorsilbe „aci“ ohne jede sonstige Änderung gebildet. Nach der ersten Formulierung wäre der Körper dann das 1-Nitro-2-Diisobutylamido-2-oxycumaran, nach der zweiten das 1-aci-Nitro-2-Diisobutylamido-2-oxycumaran.

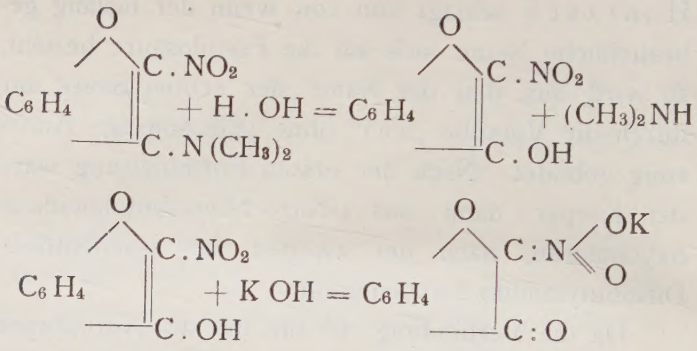
Da die Verbindung die für die aci-Nitrokörper typische Reaktion mit Eisenchlorid[2] nicht gab, so kommt nur die erste Formel in Betracht.

Die Substanz geht bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von Kaliumnitrit leicht in die zweite Verbindung, das Lakton der o-Oxyphenyl-α-Diisobutylamidoessigsäure über, was sich durch folgendes Schema veranschaulichen lässt:

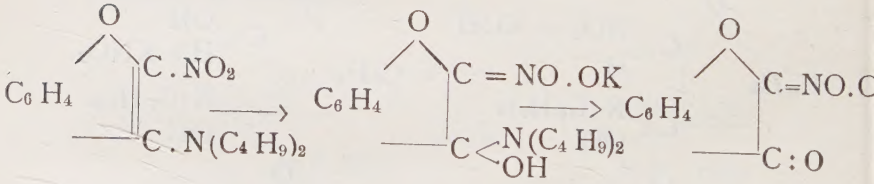



1) B. 35, 3884. (1902).
2) Konowalow, B. 28, 1851 (1895).

Mielck hatte die Bildung des aci-Nitrocumaranon-Kaliums aus den Nitrodialkylamidocumaronen folgendermassen formuliert:[1]

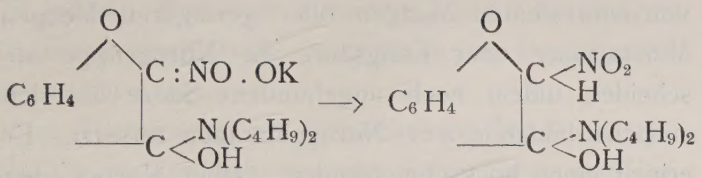


Die Aufklärung der in der Mutterlauge enthaltenen Nebenprodukte zwingt jedoch zur Annahme, dass zunächst unter Anlagerung von einem Molekül Kaliumhydrat an das 1-Nitro-2-Dialkylamidocumaron das 1-aci-Nitro-2-Dialkylamidooxycumaran-Kalium entsteht, das dann unter Abspaltung des Dialkylamidorestes das Salz des aci-Nitrocumaranons bildet:



Das Zwischenprodukt ist in der alkalischen Mutterlauge noch zu ca. 15—20 % enthalten und geht bei der Einwirkung von Mineralsäuren unter Umlagerung in die echte Nitroverbindung über,

1) Dissertation, Rostock 1909. S. 21.



die teilweise durch Einwirkung des noch nicht neutralisierten Alkalis unter Abspaltung von Kaliumnitrit in das Lakton der o-Oxyphenyl-α-Diisobutylamidoessigsäure übergeführt wird.

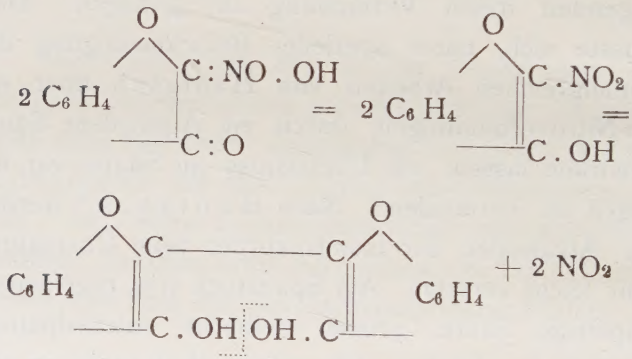
Mielck hatte den Versuch gemacht zu der dem Kaliumsalz des aci-Nitrocumaranons zu Grunde liegenden freien Verbindung zu gelangen. Dies musste sich, unter spezieller Berücksichtigung der umfangreichen Arbeiten von Hantzsch über die aci-Nitroverbindungen, durch ein Äquivalent Säure bewirken lassen, ein Überschuss an Säure war dagegen zu vermeiden.[1] Nach Hantzsch[2] werden die Alkalisalze der Isonitrokörper beim Übersäuren sehr leicht zersetzt. Als Spaltstück tritt regelmässig salpetrige Säure, primär vielleicht untersalpetrige Säure bezw. Stickoxydul, selten Hydroxylamin auf, während andererseits, nach demselben Autor, „entweder Aldehyd, wie beim Phenylisonitromethan, oder die entsprechende Säure wie beim p-Nitrophenylisonitromethan, mitunter wohl auch beide, gefunden werden".

Mielck stellte nun fest, dass das Kaliumsalz des aci-Nitrocumaranons auch schon bei Anwendung

1) Hantzsch, B. 29, 700 (1896). Konowalow, B. 29, 2 93 (1886). Bamberger, B. 36, 707 (1903).

2) B. 32, 613 (1899).

von äquivalenten Mengen oder geringeren Mengen Mineralsäure oder Essigsäure die Nitrogruppe abscheidet, indem noch ungebundene Säure das sich zunächst bildende a c i - Nitrocumaranon zersetzt. Er erhielt einen hochschmelzenden, gelben Körper, den er als stickstofffrei erkannte und konnte nachweisen, dass nach Verlust der Nitrogruppe eine Verschmelzung von zwei Molekülen eingetreten war. Den bimolekularen Körper glaubte M i e l c k als Leukooxindigo[1] ansprechen zu müssen und formulierte die Reaktion folgendermassen:




Neuere von mir aufgefundene Bildungsweisen, auf die noch an anderer Stelle näher eingegangen wird, zeigen jedoch, dass der Körper der O x i n d i g o selbst ist.

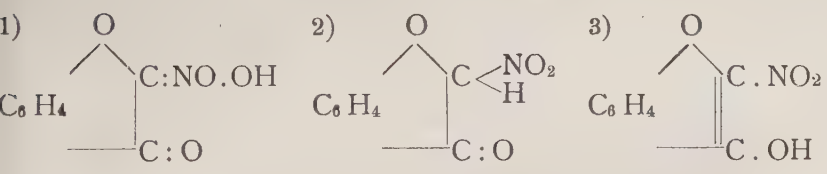
Da M i e l c k die Abscheidung der freien Nitronsäure aus dem Kaliumsalz mit wässrigen Säuren nicht erreichen konnte, so versuchte er durch völligen Ausschluss von Wasser zum Ziel zu gelangen. Es zeigte

1) Dissertation, Rostock 1909. S. 76.

sich jedoch, dass eine Umsetzung des Kaliumsalzes mit wasserfreier Oxalsäure in trockenem Benzol nicht zu erreichen war.

In Fortsetzung der Versuche von Mielck, erhielt ich durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge einer absolut wasserfreien, ätherischen Salzsäure einen fast farblosen, gut kristallisierenden Körper.

Die Analysenergebnisse stimmten gut auf das aci-Nitrocumaranon (Formel 1), doch konnte es sich auch um das isomere echte Nitrocumaranon (Formel 2), sowie um das Nitrooxycumaron (Formel 3) handeln.




Die leichte Löslichkeit in Alkali, die Eisenchloridreaktion nach Konowalow,[1] sowie die „Ammoniakreaktion“[2] sprachen deutlich für das aci-Nitrocumaranon. Damit stand im Einklang die für die Isonitrokörper typische Unbeständigkeit der Verbindung, die sich allmählich unter Entwicklung von Stickoxyden zersetzte.

Durch Umsetzung des Silbersalzes das aci-Nitrocumaranons mit Jodmethyl unter völligem Ausschluss von Wasser wurde versucht den Sauerstoffäther des Nitrocumaranons zu erhalten. Die bei

---

1) B. 28, 1851, (1895).
2) B. 35, 226. (1902). B. 35, 2724, (1902). B. 40, 3804, (1907).

Zimmertemperatur vor sich gehende Reaktion ergab nach dem Abdunsten des Lösungsmittels ein gelbes Öl, aus dem bald in reichlicher Menge ein bei 172° schmelzender Körper auszukristallisieren begann, während sich zuletzt noch in ganz minimaler Menge eine farblose Substanz abschied, deren Schmelzpunkt bei 127—128° lag. Jener als Hauptreaktionsprodukt erhaltene Körper erwies sich als Oximidocumaranon. Seine Entstehung deutet darauf hin, dass sich primär der Sauerstoffäther gebildet hatte, der dann in Oxim und Formaldehyd zerfiel:

$$>C:NO\,O\,CH_3 = >C\,NOH + CH_2O.$$

Der Verlauf der Reaktion entspricht der von Seidel[1] beobachteten und von Nef[2] richtig gedeuteten Zersetzung des Fulminursäureäthylesters in Cyanisonitrosoacetamid und Acetaldehyd, sowie

$$\begin{array}{l} CN.C:NO\,O\,C_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ H_2N\,C:O \end{array} = \begin{array}{l} CN.C:NOH \\ \quad\;\; | \\ H_2N\,C:O \end{array} + CH_3\,CHO$$

dem von Bamberger[3] beschriebenen Zerfall des Phenylazo-Aethylidennitronsäuremethylesters in Formaldehyd und einem Derivat des Acetaldoxims.

$$CH_3\,C\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup NO\,O\,CH_3 \\ \diagdown N:N\,C_6H_5 \end{array} = CH_3\,C\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup NOH \\ \diagdown N:N\,C_6H_5 \end{array} + CH_2O$$

Eine nähere Untersuchung des bei 127 bis 128° schmelzenden, farblosen Körpers konnte nicht vor-

1) B. 25, 431, 2756 (1902).
2) Ann. 280. S. 287 u. S. 331 (1894).
3) B. 35, 54 (1902).

genommen werden, da derselbe nur in höchst geringer Ausbeute erhalten wurde. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass in der nach einigem Erwärmen in Alkali löslichen Substanz der Sauerstoffäther zu suchen ist. Umsomehr als die Ausbeuten der aci-Aether im allgemeinen nur geringe sind. Die Farblosigkeit des Körpers spricht nicht dagegen, da auch der aci-Aether der Dimethylnitrobarbitursäure, die gelbe Alkalisalze bildet, farblos ist.[1]

Ferner wurde festgestellt, dass bei dem Reaktionsverlauf auch teilweise eine Sprengung im Furankern stattgefunden hatte, und konnte Oxybenzoylameisensäure und Salicylsäure nachgewiesen werden.

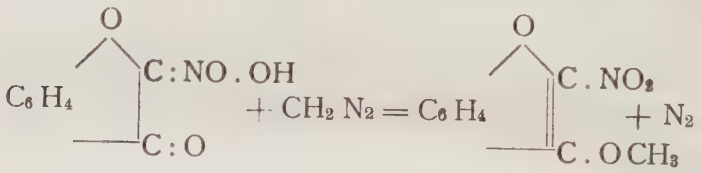
Die Möglichkeit durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Kaliumsalz des aci-Nitrocumaranons dennoch zum Ziel gelangen, erwies sich als ausgeschlossen, da eine Umsetzung in indifferenten Lösungsmitteln nicht zu erreichen war. Wasser musste wegen der leichten Zersetzlichkeit des Kaliumsalzes vermieden werden. Auch der Ersatz des Kaliumsalzes durch das Silbersalz ergab kein anderes Resultat.

Ein weiterer Versuch den aci-Aether zu erhalten wurde angestellt, indem das Silbersalz durch die genau berechnete Menge ätherischer Salzsäure zerlegt, und zu der erhaltenen Lösung der freien Nitronsäure ein Überschuss ätherischer Diazomethanlösung hinzugegeben wurde. Die unter stürmischer Stick-

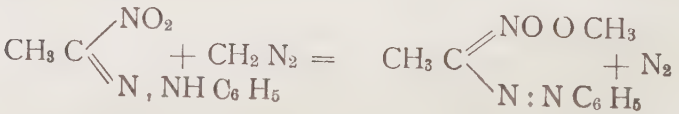
---

1) B. 40, 2, 1524 (1907).

stoffentwicklung vorsichgehende Umsetzung ergab als Reaktionsprodukt nach dem Verdunsten des Aethers gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 119°: Nitromethoxycumaron. Die Reaktion war nach folgender Formel verlaufen:



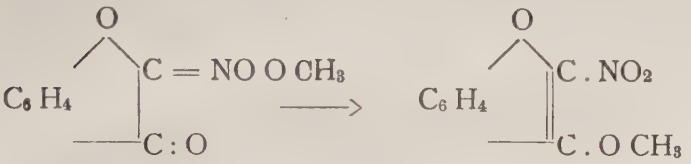
Die umlagernde Wirkung dürfte jedoch kaum dem Diazomethan zuzuschreiben sein. Bamberger,[1] der das bekannte Produkt der Einwirkung von Diazobenzol auf Nitroäthan, das Nitroacetaldehydphenylhydrazon der Einwirkung ätherischer Diazomethanlösung aussetzte, wies nach, dass das Methylierungsprodukt Phenylazo-äthyliden-nitronsäuremethylester war. Die Umsetzung war also in folgendem Sinne verlaufen:



Wenn in diesem Fall das Diazomethan unter Verschiebung der Doppelbindung eine Wanderung des Wasserstoffatoms bewirkt hat, so ist nicht einzusehen, weshalb bei dem von mir beobachteten Reaktionsverlauf das Diazomethan nun eine Wanderung des Wasserstoffatoms auf entgegengesetzter Bahn hervorrufen sollte. Es ist vielmehr unter

1) B. 35, 54 (1902).

Berücksichtigung der labilen Natur der aci-Aether anzunehmen, dass der primär entstandene Sauerstoffäther in dem indifferenten Lösungsmittel eine Umlagerung erfuhr, die möglicherweise durch die Anwesenheit von Spuren Salzsäure, die zweifelsohne vorhanden waren, wesentlich beschleunigt wurde.

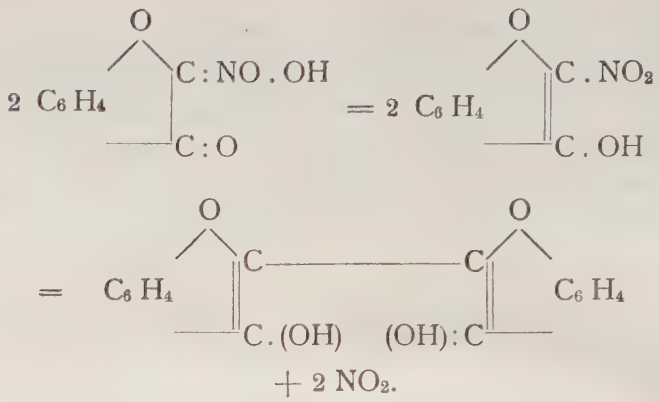


Einige Abkömmlinge des 1-Nitrocumarons, die in der 2-Stellung einen sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Rest besitzen, neigen dazu, bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien in einen bei 276° schmelzenden, gelben, stickstofffreien, bimolekularen Körper überzugehen. Derselbe wurde zuerst von Hugo[1] aus 1-Nitro-2-Äthoxycumaron durch Behandeln mit Eisessig-Schwefelsäure in kleiner Menge erhalten. Später erhielt Mielck[2] den Körper bei der Einwirkung von Säuren auf das 1-Nitro-2-piperidocumaron und in besonders guter Ausbeute bei der Zerlegung des Kaliumsalzes des aci-Nitrocumaranons durch Essigsäure.

Mielck glaubte auf Grund der Analyse, der Eigenschaften des Körpers, vor allem der Löslichkeit in alkoholischem Kali den Körper als Leukooxindigo ansprechen zu müssen und formulierte die betreffende Reaktion folgendermassen:

---

1) Dissertation, Rostock 1906. S. 44.
2) Dissertation, Rostock 1909. S. 26 und 71.



Die intensiv gelbe Farbe konnte nicht als Argument gegen die Natur eines Leukokörpers gelten, da auch Gabriel und Colman[1] bei der Leukoverbindung des Carbindigos ein gleiches Gelb konstatierten. Als auffallend hatte allerdings Mielck schon in seiner Dissertation (S. 77) hervorgehoben, dass das in der Verbindung angenommene Hydroxyl auch bei Gegenwart von Zinkchlorid sich mit Essigsäureanhydrid nicht acetylieren liess, aber da es ihm gelang, durch Oxydation mit Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd einen roten, alkalilöslichen Farbstoff zu erhalten, der allerdings nicht näher untersucht werden konnte, so glaubte er in dem gelben, hochschmelzenden Körper ein Analogon des Indigoweisses suchen zu müssen.

Bei der Fortsetzung der von Hugo und Mielck begonnenen Untersuchung des Körpers wurden einige Bildungsweisen desselben aufgefunden, die zeigten, dass an dem Austritt der Nitrogruppe

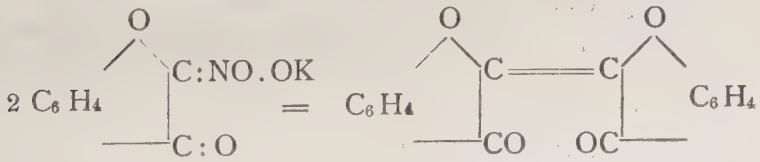
1) B. 33, 997. (1900).

auch das Wasserstoffatom teilgenommen hatte, und demzufolge in der Verbindung der Oxindigo selbst zu suchen war.

Ein gewisser Stützpunkt für diese Ansicht fand sich zunächst in dem von W. Wislicenus und Endres[1] beschriebenen Reaktionsverlauf bei der Darstellung von Stilben aus Phenylnitromethan. Erhitzt man die wässrige Lösung des Natriumsalzes des aci-Phenylnitromethans einige Stunden auf 160°, so tritt unter Abspaltung von Natriumnitrit eine Verdoppelung des Moleküls ein:

$$2\ C_6H_5CH:NO.ONa = C_6H_5CH:CHC_6H_5 + 2\ NaNO_2.$$

In der Tat scheidet nun auch das Kaliumsalz des aci-Nitrocumaranons schon beim blossen Kochen mit Wasser die bimolekulare Verbindung ab, womit ein vollkommenes Analogon zu der Reaktion von Wislicenus geschaffen wäre:



$$+\ 2\ KNO_2,$$

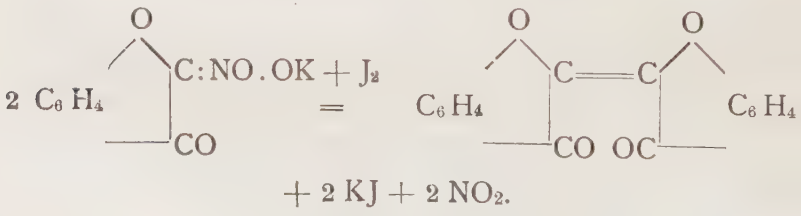
und wonach die Substanz der um zwei Wasserstoffatome ärmere Oxindigo selbst wäre.

Entscheidend für diese Auffassung war aber das Verhalten des aci-Salzes gegen Halogene. Während bei der Einwirkung von Chlor sich in normaler

1) B. 36, 1194, (1903).

Weise das 1 - Nitro - 1 - chlorcumaranon - 2 bildet, entsteht die entsprechende Bromverbindung nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen; lässt man die Bromlösung langsam zu der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes hinzulaufen, so erhält man auch den stickstofffreien, bei 276,0 schmelzenden, gelben Körper. Stets wurde diese Verbindung bei der Einwirkung von Jod erhalten, gleichgültig unter welchen Bedingungen gearbeitet wurde; zuweilen war sie aber durch eine jodhaltige Substanz verunreinigt, die eine oft grüne bis dunkelgrüne Farbe des Reaktionsproduktes bedingte. Wurde dies Gemisch mit Alkohol gekocht oder im Trockenschrank auf 100 ° erwärmt, so entstand sofort die reine, gelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 276 °.

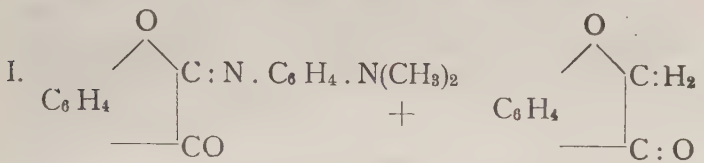
Da bei dieser Reaktion das Kaliumatom durch das Jod herausgenommen wird, so ist alsdann kein Wasserstoff mehr vorhanden, der Veranlassung zur Bildung eines Leukooxindigos geben könnte; die Substanz muss also Oxindigo selbst sein:

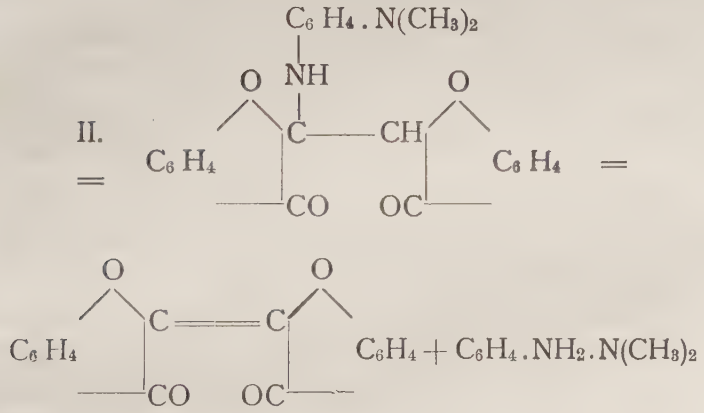



Dieser Befund wurde durch Angaben, die in jüngster Zeit von Fries und Hasselbach [1] mitgeteilt wurden, bestätigt. Die genannten Autoren

1) B. 44, 124. (1911).

erhielten aus Diketocumaran-1-[p-Dimethylamido-anil] (Formel 1) und Cumaranon ein Additionsprodukt (Formel 2), das mit starken Säuren eine Spaltung in Oxindigo und Aminodimethylanilin erleidet.





Die Eigenschaften des von Fries (l. c.) erhaltenen Oxindigos stimmen bis auf minimale Differenzen so vollkommen mit den uns seit lange vertrauten überein, dass an der Gleichheit beider Körper nicht zu zweifeln ist. Der Schmelzpunkt liegt nach Fries und Hasselbach bei 272°, ich fand denselben stets etwas höher, bei 276° (Zers.), zuweilen sogar bei 280°; doch fällt dieser Unterschied bei einer so hochschmelzenden und vorher sinternden Substanz nicht ins Gewicht und kann auf die Art

der Bestimmung und auf den Grad der Reinheit zurückgeführt werden. Die Farbe, die Löslichkeit in den Lösungsmitteln, die Sublimationsfähigkeit sind bei beiden völlig die gleichen, ebenso die Kristallform. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Oxindigo mit dunkelroter, nach Fries und Hasselbach mit gelblich roter Farbe, der Farbton hängt aber vielleicht nur von den angewandten Mengen ab. Aus der Lösung in alkoholischem Kali sollte nach Mielck (l. c.) durch Säuren unveränderte Substanz ausfallen, während nach den neueren Angaben in der rötlichgelben Lösung keine Fällung mehr eintreten soll. Nach meinen Versuchen tritt allerdings in der rotgelben Lösung noch eine Fällung ein, wenn man alsbald ansäuert, aber sie hat sich als ätherlöslich herausgestellt, was Mielck entgangen war und so seinen Irrtum erklärt. Grade die Löslichkeit in Alkali wurde früher als ein Argument für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe angesehen, ebenso wie der Übergang in einen roten Farbstoff durch Fehlings Lösung für die Leukonatur der Substanz sprach. Es ist aber natürlich denkbar, dass dabei noch andere kompliziertere Farbstoffe entstehen. Auffallend ist die grosse Unbeständigkeit gegen Alkali und die starke Farberhöhung, die beim Ersatz des Schwefels im Thioindigorot durch Sauerstoff hier zu beobachten ist.

Der Oxindigo sollte nach Fries[1] mit Chromsäure oxydiert Cumarandion geben. Nach meinem

1) B. 44, S. 125. (1911).

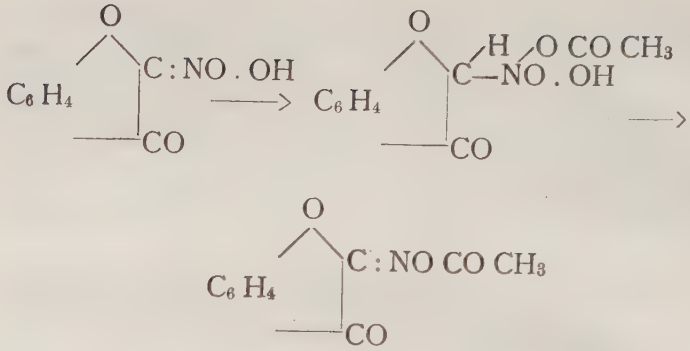
Befund verhält er sich in Eisessiglösung gegen Chromsäure völlig indifferent. Durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure erhielt ich o-Oxybenzoylameisensäure. Dieser Widerspruch klärte sich nach einer privaten Mitteilung von R. Fries dahin auf, dass auch Fries nur die Oxysäure und nicht das Lakton erhalten hatte.

Mielck[1] glaubte durch Oxydation des von ihm angenommenen Leukooxindigos zu dem Lakton der o-Oxybenzoylameisensäure gelangt zu sein. Ich konnte feststellen, dass der von Mielck beschriebene, bei 177—178° schmelzende Körper sich bei der Zersetzung des Kaliumsalzes des aci-Nitrocumaranons durch Essigsäure unter gewissen Bedingungen neben dem Oxindigo bildet. Mielck, dem dies entgangen war, fand das Nebenprodukt erst später, als er auf den vermeintlich reinen Oxindigo in Eisessiglösung Chromsäure einwirken liess, und hielt es für ein Oxydationsprodukt desselben.

Die Untersuchung dieser bei 177—178° schmelzenden Verbindung ergab, dass es der Acetylester des Oximidocumaranons war.

Zur Erklärung dieser seltsamen Bildungsweise kann man annehmen, dass sich zunächst ein Molekül Essigsäure an ein Molekül des aci-Nitrocumaranons anlagert; durch partiell erfolgende Abspaltung von salpetriger Säure aus freiem aci-Nitrocumaranon und Einwirkung derselben auf das Anlagerungsprodukt, erfolgt dann unter Wasserabspaltung Reduktion zum Acetylester des Oximidocumaranons.

1) Dissertation, Rostock 1909. S. 31 und 81.

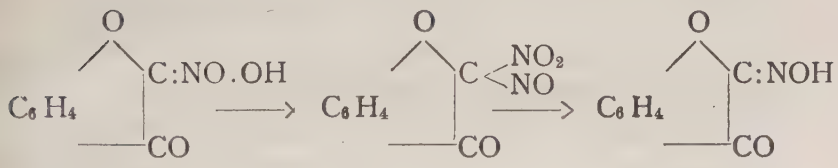


Aber auch die Möglichkeit ist vorhanden, dass das aci-Nitrocumaranon zunächst zu Oximidocumaranon reduziert wird und alsdann erst Esterbildung eintritt. Halberkann[1] fand, dass bei der Methylierung des Oximidocumaranons mittelst Dimethylsulfat neben dem Methyläther auch der Salicylsäureester des Oximidoketons entsteht, und lässt sich diese Bildungsweise mit der des Acetylesters vergleichen. Die Reduktion der Isonitrogruppe zur Isonitrosogruppe war schon von mir an dem freien aci-Nitrocumaranon beobachtet worden. Während letzteres sich in Äther farblos löst und darin geraume Zeit beständig ist, erleidet es in Lösungsmitteln von geringerer dissociierender Wirkung, wie z. Benzol, alsbald unter Gelbfärbung der Lösung eine Zersetzung. Nach dem Verdunsten des Benzols konnte aus dem teilweise verschmierten Rückstand ein bei 172° schmelzender Körper isoliert werden, der sich als Isonitrosocumaranon, also das Reduktionsprodukt, erwies.

---

1) Dissertation, Rostock 1908. S. 10 und 43.

Man kann annehmen, dass durch partiell erfolgende Abspaltung von salpetriger Säure und Einwirkung derselben auf unzersetztes aci-Nitrocumaranon sich intermediär ein Pseudonitrol bildet, das dann durch die bei dem teilweisen Zerfall des Isonitrokörpers auftretenden reduzierenden Substanzen [1] in das Oximidoketon übergeführt wird.




Die Reduktion der Pseudonitrole zu Ketoximen ist von R. Scholl und Landsteiner [2] mittelst Hydroxylamin und Kaliumsulfhydrat und von Schöfer [3] mittelst Aluminiumamalgam erreicht worden. In vorliegendem Falle könnte der Übergang des Pseudonitrols in das Ketoxim möglicherweise durch untersalpetrige Säure bezw. Hydroxylamin bewirkt worden sein. Jedenfalls haben Hantzsch und Kaufmann [4] unter denselben Bedingungen eine Oxydation von untersalpetriger Säure zu salpetriger Säure beobachtet, ebenso wie sie die Bildung von Hydroxylamin im umgekehrten Sinne der Synthese der untersalpetrigen Säure nach W. Wislicenus in Betracht ziehen:

$$HON:NOH + H_2O = HNO_2 + NH_2OH.$$

1) Hantzsch, B. 32, 618. (1899).
2) B. 39, 87. (1906).
3) B. 34, 1912. (1901).
4) Ann. 292, 331. (1896).

Die Gruppierung $>C<^{NO_2}_{Br}$ besitzt nach W. Wislicenus die Neigung unter Abspaltung von Stickoxyd und Brom in die Ketogruppe überzugehen. So entsteht aus 9-Brom-9-Nitrofluoren beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Fluorenon, [1] sowie aus Phenyl-cyan-brom-nitro-methan beim Erhitzen Benzoylcyanid.[2] Versuche nach dieser Methode, vom 1-Nitro-1-brom-cumaranon-2 zum Cumarandion zu gelangen, hatten eine weitgehende Zersetzung des Bromkörpers zur Folge. In sehr geringer Menge wurde ein gut kristallisierender, farbloser Körper erhalten, der den Schmelzpunkt 136° zeigte. Zwei weitere Schmelzpunkte wurden bei 137° und 140° gefunden. Die Ausbeuten waren jedoch so minimale, dass es mir nicht möglich war festzustellen, ob dieser Körper mit dem neuerdings von Fries durch Kochen von o-Oxybenzoylameisensäure mit Phosphorpentoxyd in Benzinlösung erhaltenen Cumarandion, dessen Schmelzpunkt bei 137° liegen soll, [3] identisch ist. [4]

Nicht alle ringförmigen, farblosen oder schwach farbigen Oximidoketone verknüpfen mit ihrer Eigenschaft mit farblosen Basen farbige Salze zu liefern, auch die Fähigkeit verschiedenfarbige oder „poly-

---

1) 41, 3340. (1908).

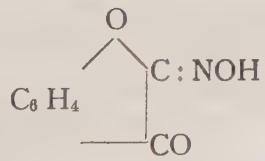
2) B. 41, 4169. (1908).

3) Laut einer privaten Mitteilung von R. Fries an R. Störmer.

4) Während der Drucklegung vorliegender Arbeit konnte festgestellt werden, dass die Verbindung vom Schmelzpunkt 137° nicht mit dem Lakton von R. Fries identisch ist, letzteres ist gelb gefärbt, auch rief eine Mischprobe eine Depression des Schmelzpunktes um 20° hervor.

chrome" Salze zu bilden. So sind beispielsweise die Salze, die das Isatoxim bezw. Aethylisatoxim mit farblosen Metallen bildet, sämtlich gelb, also einfarbig. Eine gewisse Neigung zur Bildung verschiedenfarbiger Salze lassen die Oximidothiohydantoine nach Dr. W. Kemmerich erkennen, deren Alkalisalze in gelben und roten Formen auftreten. Ausgesprochen polychrom sind dagegen nach O. Dimroth[1] die Salze aus Oximidophenyltriazolon, ferner, wie dies die umfangreichen Arbeiten von Hantzsch[2] ergaben, die Salze aus Oximidooxazolonen und die Salze der Violursäuren.

Die vorgenannten Arbeiten liessen es interessant erscheinen, das durch seinen einfachen Bau ausgezeichnete, zuerst von Kahlert[3] dargestellte Oximidocumaranon hinsichtlich der Farbverschieden-

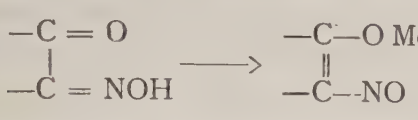



heit bezw. des Farbenwechsels seiner Salze zu untersuchen. Bevor auf die Ergebnisse dieser Untersuchung näher eingegangen wird, sei auf die Veröffentlichungen von A. Hantzsch (l. c.) hingewiesen, der dieses Gebiet seit Jahren bearbeitet und zum Gegenstand einer Reihe interessanter Abhandlungen gemacht hat. Hantzsch und seine

1) B. 41, 4055 (1908).
2) B. 42, 966, 986, 1000, 1007 (1909). B. 43, 45, 68, 82 (1910).
3) Dissertation, Rostock 1902. S. 65.

Mitarbeiter hatten durch Darstellung und Analyse von vielen hundert Salzen nachgewiesen, dass farblose oder schwach farbige (höchstens hellgelbe) Oximidoketone mit farblosen Metall- und Ammonium-Jonen Chromosalze in allen Farben, in seltenen Fällen auch farblose Leukosalze bilden können. Sie hatten ferner gefunden, dass bisweilen ein Chromosalz unter Änderung der Bedingungen seine Farbe ändern kann, so fanden sie beispielsweise, dass die blauen Kalium-Rubidium- und Caesium-Violurate sich beim Erhitzen unter wasserhaltigem Benzol auf 135—140° in rote Salze verwandelten. Diesen Farbenwechsel ein und desselben Salzes bezeichnete Hantzsch als „Chromotropie“ und die verschiedenen Modifikationen als „chromotrope“ Salze. Die Frage, ob die polychromen und chromotropen Salze nur physikalisch verschieden oder Isomere seien, wurde von dem genannten Autor durch direkte Molekulargewichtsbestimmungen dahin entschieden, dass die Farbverschiedenheit nicht auf Polymerie, sondern höchstwahrscheinlich auf Isomerie zurückzuführen sei. Hantzsch versuchte nun auf optischem Wege die Konstitution der Salze aufzuklären. Er fand, dass die gelben Salzlösungen zufolge ihrer Absorptionskurve den fast nur allgemein absorbierenden Lösungen der freien Oximidoketone in indifferenten Medien sowie ihren strukturell unveränderlichen Alkyl- und Acylderivaten am nächsten standen; ferner, dass die blauen Salzlösungen optisch den Lösungen der blauen aliphatischen Nitrosokörper nahe standen. Er folgerte, dass die wesentliche

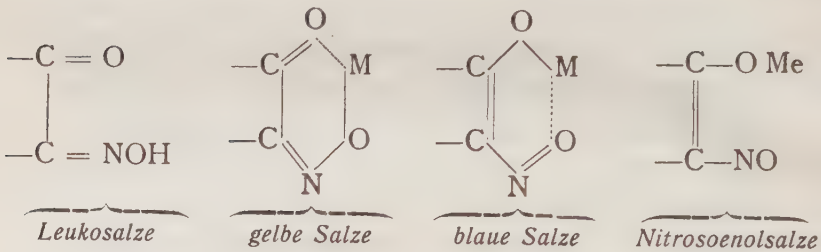
Ursache der Farbvertiefung chemischer Art sei und auf Umwandlung des Oximidoketons als Pseudosäure in Salze vom Typus der isomeren Nitrosoenole beruht:



Zwischen den blauen Nitrosoenolsalzen und den farblosen Oximidoketonlösungen stehen nun alle andersfarbigen Lösungen und zwar entspricht der Farbveränderung blau, violett, rot, orange, gelb, eine ganz analoge Veränderung der Absorptionskurve, so dass die intramolekularen Veränderungen durch die optischen Veränderungen sichtbar gemacht werden.

Wenn die optischen Feststellungen auf die Lösungen der Salze zutreffend waren, so musste bei der grossen Analogie der festen polychromen Salze mit den polychromen Salzlösungen auch hier die Ursache der Polychromie in erster Linie auf Strukturisomerie zurückzuführen sein. Die festen farblosen Leukosalze sind demnach echte Oximidoketonsalze, die violetten dagegen Nitrosoenolsalze. Was nun die Konstitution der Zwischenglieder anbetrifft, so sah sich Hantzsch durch das Vorhandensein verschiedener chromotroper Salze von scharf gesonderter Individualität genötigt, sie auf gesonderte bestimmte Formeln zurückzuführen. Es kommen hierbei nach Hantzsch zwei Möglichkeiten in Betracht, wenn auch gegen beide gewisse Einwände erhoben werden können. Nach der ersten liegt, unter der Annahme, dass Alkalimetall und Ammonium-Jon mit je einer Nebenvalenz auftreten, bei den polychromen

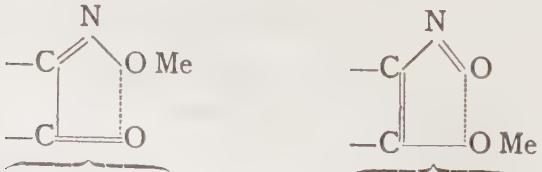
und chromoisomeren Salzen nach Art der „Valenzisomerie“ von A. Werner eine Isomerie vor, die sich ohne Veränderung der Atome im Molekül nur durch deren Bindungswechsel zwischen Haupt- und Nebenvalenzen unterscheidet, so dass den Salzen folgende Formeln zukämen:




*Leukosalze* *gelbe Salze* *blaue Salze* *Nitrosoenolsalze*

Die zwischen den gelben und blauen Salzen stehenden Salze sind dann als Verbindungen von valenzisomeren Salzen anzusehen. Beim Überwiegen der gelben Formen werden orange, beim Überwiegen der blauen violette und endlich bei gleichen Mengenverhältnissen rote Salze entstehen. Die Chromotropie beruht demnach auf einen Wechsel der Haupt- und Nebenvalenzbindung.

Die zweite Möglichkeit wäre die, die Nebenvalenzbindung auf die Sauerstoffatome zu beschränken, wodurch den gelben und blauen Salzen folgende Formeln zukämen:




*gelbe Salze* *blaue Salze*

Das Oximidocumaranon ist schwach gelb gefärbt. Die von Halberkann[1] dargestellten Aether und Ester sind bis auf den Benzoylester, der als gelblich beschrieben wird, farblos. Seine Salze treten vorwiegend in gelben und roten Farben auf, auch wurde ein hellgrünes und ein dunkelgrünes Salz erhalten, desgleichen ein Vertreter der seltenen Leukosalze. Die Farbe der Salzlösungen entsprach stets der des festen Salzes.

Folgende Salze des Oximidocumaranons wurden hergestellt:

| | Salze des Oximidocumaranons | |
|---|---|---|
| | Neutral | Sauer |
| Na | Citronengelb + $3H_2O$<br>hellrot<br>gelb + $H_2O$ | schwefelgelb |
| K | braunrot<br>rosarot | gelb |
| $NH_4$ | rosa | gelb |
| $Hg^{\cdot}$ | gelb<br>dunkelgrün | — |
| Ag | dunkelrot | farblos<br>hellgrün<br>gelb |
| $C_5H_5N$ | — | gelb |
| $C_5H_{11}N$ | — | gelb |

1) Dissertation, Rostock 1908, S. 33, 35, 51, 52.

Von den dargestellten Salzen sind es besonders die Natriumsalze die durch ihre Chromotropie interessieren.

Es konnte ein zitronengelbes Trihydrat, ein hellrotes Anhydrid und ein gelbes Monohydrat isoliert werden. Das hellrote, wasserfreie Salz, dass Hugo[1] durch Einwirkung von konzentrierter Natriumalkoholatlösung auf die alkoholische Lösung des Isonitrosocumaranons erhielt, entsteht auch aus dem mit drei Molekülen Wasser kristallisierenden, zitronengelben Salz bei ca. dreistündigem Erhitzen auf 100° im Trockenschrank. Es nimmt, wie schon Hugo feststellte, beim Liegen an der Luft leicht ein Molekül Wasser auf, in ein gelbes Salz übergehend.

Die Natriumsalze sind in trockenem Zustande und bei Abwesenheit katalytisch wirkender Substanzen, als welche hier, wie gezeigt werden wird, in erster Linie anhaftende Lösungsmittel zu betrachten sind, gut beständig, und selbst das recht labile rote Natriumsalz ist im Exsikkator unverändert haltbar. In feuchtem Zustande dagegen zeigen die drei Natriumsalze ein grosses Bestreben sich entsprechend der Reihenfolge Zitronengelbes Trihydrat —> Rotes Anhydrid —> Gelbes Monohydrat ineinander umzulagern.

Dass tatsächlich anhaftende Lösungsmittel geeignet sind den Uebergang der einzelnen Formen der genannten Reihenfolge entsprechend herbeizuführen, zeigt folgender Versuch. Lässt man das frisch ausgefällte, zitronengelbe Salz auf dem Filter

1) Dissertation, Rostock 1906, S. 19.

stehen, so wird nach kurzer Zeit das noch feuchte Salz an seiner Oberfläche plötzlich orange und schliesslich gelb, auch konnte einmal beobachtet werden, dass der Farbenwechsel sich im Sinne zitronengelb, rot, gelb vollzog und entsprechen diese Farben den isolierten Formen. Auch die erwähnte orangegelbe Färbung des Salzes ist leicht festzuhalten, wenn man den feuchten Niederschlag auf eine Tonplatte bringt und die anhaftenden Lösungsmittel rasch verdunstet, schwankende Analysenergebnisse zeigten jedoch, dass das orangefarbene Salz als ein Mischsalz des wasserfreien roten Salzes und des gelben Monohydrates anzusprechen ist.

Bemerkenswert ist das Entstehen des Monohydrates und Anhydrides aus dem Trihydrat in dem feuchten Niederschlag. Es beweist, dass die anhaftenden Lösungsmittel lediglich katalytisch gewirkt hatten und bestätigt die Ansicht von Hantzsch,[1] dass der Einfluss des angelagerten Stoffes, hier des Wassers, die Farbe der festen Chromosalze zwar ändert, durch die Unregelmässigkeit der Veränderung aber zeigt, dass dies nur indirekt geschehen kann, indem eine Verschiebung der Stabilitätsverhältnisse eintritt. Als Beispiele seien hier die Pyridin-Additionsprodukte der Silbersalze von Oximido-oxazolonen und von Violursäuren genannt,[2] wo derselbe addierte Stoff ganz unregelmässige bisweilen sogar entgegengesetzte Veränderungen der Farbe hervorruft.

---

1) B. 42, 974. (1909).

2) Hantzsch, B. 42, 975. (1909).

Die Kaliumsalze, welche in einer rotbraunen und rosaroten Form erhalten wurden, also gegenüber den Natriumsalzen eine Farbvertiefung zeigen, bilden aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert, gelbe, saure Salze, indem ein Molekül des neutralen Salzes mit einem Molekül Wasser unter Austritt von Kaliumhydrat reagiert, und die entstandene freie Säure sich mit einem Molekül des neutralen Salzes zu einem sauren Salze vereinigt. Ein gelbes neutrales Salz konnte trotz aller Versuche nicht erhalten werden. Die roten Kaliumsalze erfahren bei längerem Liegen an der Luft durch die Kohlensäure der Atmosphäre eine Zersetzung, was besonders rasch und in diesem Falle unter Gelbfärbung eintritt, wenn das Salz durch anhaftendes Alkali verunreinigt ist, es entsteht hierbei neben Kaliumcarbonat wahrscheinlich das saure Salz.

Das neutrale Ammoniumsalz ist rosa und geht leicht unter Ammoniakverlust in ein gelbes, saures Salz über. Von den Quecksilbersalzen wurde eine gelbe und und eine dunkelgrüne Modifikation erhalten. Das neutrale Silbersalz ist dunkelrot, jedoch ergab die Analyse meist einen etwas zu geringen Gehalt an Silber, was auf eine Beimengung von saurem Salz zurückzuführen ist. Durch Einwirkung einer Silbernitratlösung auf die Lösung des Oximidoketons wurde ein gelbes saures Salz erhalten, bemerkenswert dadurch, dass das Oximidocumaranon sonst niemals mit einer Salzlösung in Reaktion trat, und die Salze schwacher Basen nur auf dem Umwege über das Natriumsalz erhalten werden konnten.

An den Silbersalzen wurde gelegentlich eine Beobachtung gemacht, die schliesslich zu einem der farblosen Leukosalze führte, es zeigte sich nämlich, dass sehr verdünnte Mineralsäuren die Farbe des dunkelroten Silbersalzes augenblicklich in eine schmutzig weisse veränderten. Modifiziert man den Versuch so, dass man die wässrige Natriumsalzlösung mit einer schwach salpetersauren Silbernitratlösung versetzt, so fällt ein vollkommen farbloses, unter der Fällungsflüssigkeit sich nicht veränderndes Salz aus, das nach der Analyse sich als ein saures Silbersalz erwies. Das Salz nimmt im Exsikkator getrocknet eine hellgrüne Färbung an, die, ziemlich beständig, schliesslich einer etwas unreinen Farbe Platz macht. Damit war einwandfrei gezeigt, dass durch den Einfluss verdünnter Mineralsäuren ein Chromosalz sich in ein echtes Oximidoketonsalz verwandeln kann.

Während das hellgrüne, saure Silbersalz je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 155—160 ° äusserst heftig verpufft, so tut dies das gelbe, saure Silbersalz erst zwischen 160—165 °, wodurch die Annahme von Hantzsch[1] bestätigt wird, „dass der Energieinhalt variochromer Salze mit Zunahme der Farbintensität, wenn auch wahrscheinlich nur sehr wenig, zunimmt".

Eine Anlagerung von Pyridin an das Silbersalz, wie Hantzsch und seine Mitarbeiter dies vielfach bei den Silbersalzen der von ihnen untersuchten Oximidoketone beobachtet hatten, konnte nicht

1) B, 42, 979. (1909).

erzielt werden. Aus der Lösung des Silbersalzes in Pyridin hinterblieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine schwarze Masse mit blauviolettem Anflug, die offenbar eine Zersetzung erfahren hatte und nicht weiter untersucht wurde. Weitere Untersuchungen des Oximidocumaranons hinsichtlich seiner Salzbildung wurden nicht angestellt, da lediglich gezeigt werden sollte, ob dasselbe sich den Eigenschaften anderer Oximidoketone anschliesst, und bildet das Ergebnis der Untersuchung eine Bestätigung der von Hantzsch entwickelten Theorien.

# Experimenteller Teil.

## Darstellung von Cumaron aus Steinkohlenteeröl.

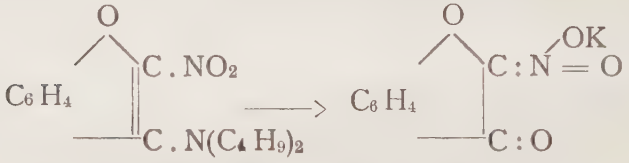
Da die fabrikmässige Darstellung von Cumaron seit einiger Zeit eingestellt ist, erwies sich zwecks Ausführung vorliegender Arbeit seine Gewinnung im Laboratorium aus Steinkohlenteeröl als notwendig. Da mir Angaben über die rationelle Darstellung von Cumaron, speziell seine Trennung von Inden, fehlten, sei der Weg, den ich zur Isolierung des Cumarons einschlug, hier kurz wiedergegeben.

Ich ging von einem gut fraktionierten, zu 90% zwischen 165—195° siedenden Teeröl aus, das ca. 13% Cumaron enthielt und uns von der Akt.-Ges. Rütgerswerke, Berlin (vorm. Chem. Fabrik Erkner) zur Verfügung gestellt wurde. In je 3 kg Teeröl wurden 900 g Pikrinsäure heiss gelöst, und nach 24 Stunden die ausgeschiedenen Pikrate (Cumaron-Inden- und Naphtalinpikrat) von der Mutterlauge getrennt; letztere wurde dann nochmals mit 600 g Pikrinsäure gefällt. Die mit Benzin gewaschenen Pikrate wurden getrocknet und in einem geeigneten Destillationsgefäss mit Wasserdampf zerlegt, und so das Cumaron und Inden von der Pikrinsäure und dem schwer zersetzbaren Naphtalinpikrat getrennt.

Zwecks Trennung des Cumarons vom Inden kondensierte ich letzteres nach Thiele[1] mit Natriumalkoholat und Benzaldehyd: 300 g obigen Destillates und 180 g Benzaldehyd wurden allmählig unter Wasserkühlung mit einer Auflösung von 4,9 g Natrium in 82 ccm absoluten Alkohols versetzt und nach 24 Stunden das Cumaron vom Kondensationsprodukt durch Wasserdampf abgeblasen. Die zwischen 168 bis 174° siedende Fraktion stellt ein technisch reines Cumaron dar.

### 1-Nitro-2-Diisobutylamidooxycumaran. Lakton der o-Oxyphenyl-α-Diisobutylamidoessigsäure.

Bei der Umsetzung der 1-Nitro-2-Dialkylamidocumarone mit alkoholischem Kali hatte Mielck[2] als Hauptreaktionsprodukt das Kaliumsalz des aci-Nitrocumaranons erhalten:




Mielck ging in der Weise vor, dass er 5 g Nitrodiisobutylamidocumaron in 50 ccm Alkohol löste, zu der noch warmen Auflösung eine filtrierte Lösung von 2,5 g Kalihydrat in 25 ccm absolutem Alkohol hinzugab und das Gemisch fünf Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzte. Das sich bald

1) B. 33, 3396. (1900).
2) Dissertation, Rostock 1909. S. 64.

ausscheidende schwach zitronengelbe Salz wurde dann rasch von der Mutterlauge getrennt und mit warmem Alkohol gewaschen.

Die Ausbeuten an reinem Salz betrugen ca. 80% der Theorie. Die fehlenden 20% waren einer in anderer Richtung erfolgenden Umsetzung zuzuschreiben. Mielck konnte nämlich aus der alkalischen Mutterlauge, nach völliger Ausscheidung des Kaliumsalzes, noch zwei weitere bei 172° und 112° schmelzende, gut kristallisierende Körper isolieren.[1] Er erhielt aus der eingeengten Mutterlauge nach Neutralisation mit Essigsäure bräunliche Kristallmassen, die aus 80% Alkohol wiederholt umkristallisiert als Endprodukte die beiden bei 172° und 112 bis 113° schmelzenden Körper ergaben. Durch diese Art der Reingewinnung waren jedoch recht empfindliche Verluste der an und für sich schon spärlich auftretenden Substanzen bedingt.

Da ich mir die nähere Untersuchung der Körper zur Aufgabe stellte, trachtete ich zunächst darnach, dieselben in besserer Ausbeute zu gewinnen. Ich liess die alkalische Mutterlauge bis zur völligen Fällung des Kaliumsalzes stehen und säuerte die filtrierte alkoholische Lösung mit konzentrierter Salzsäure schwach an. Nach der Trennung vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid konnten dann durch sukzessiven Zusatz von Wasser die beiden Substanzen getrennt ausgefällt werden. Ich verfuhr so, dass ich zu der Lösung jedesmal soviel Wasser gab,

---

1) Dissertation, Rostock 1909. S. 66.

dass der Alkoholgehalt der Flüssigkeit etwa um 10 % sank und filtrierte nach 24 Stunden die abgeschiedenen Kristalle ab. Auf diese Weise konnte ich den in verdünntem Alkohol schwer löslichen Körper vom Schmelzpunkt 172°, sowie die leichter lösliche bei 112—113° schmelzende Substanz schon aus der Mutterlauge in fast reinem Zustand erhalten. Aus ca. 80 % Alkohol umkristallisiert wurde jener in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten. Aus viel Lösungsmittel kristallisiert er in schönen sechsseitigen, zu Ketten aneinandergereihten Prismen, die sich durch grosses Lichtbrechungsvermögen auszeichnen. Die Schwestersubstanz kristallisiert aus Ligroin in farblosen Nadeln.

Die naheliegende Vermutung, dass das höher schmelzende Produkt Isonitrosocumaranon sei, das ebenfalls bei 172° schmilzt, hatte Mielck schon dadurch widerlegt, dass eine Mischprobe eine Depression des Schmelzpunktes um etwa 20° hervorrief.

Mielcks Analysenergebnisse[1] der Substanz 172° waren folgende:

0,1572 g Substanz gaben 0,4084 g $CO_2$ und 0,1341 g $H_2O$.

0,1182 g Substanz gaben bei 15° und 769 mm Druck 6,00 ccm N.

Gefunden 70,86 % C, 9,54 % H, 5,99 % N.

Da es Mielck zunächst nicht gelungen war durch Schmelzen der Substanz über Natrium Stickstoff nachzuweisen, erst durch vorsichtiges Erwärmen

1) Dissertation, Rostock 1909. S. 68.

über Kalium war ihm das möglich, so kam es, dass er die Kohlenwasserstoffbestimmung ohne Anwendung einer reduzierten Kupferspirale ausführte. Dadurch waren die von ihm ermittelten Zahlen nur teilweise brauchbar. Der niedrige Gehalt an Stickstoff zeigte allerdings, dass einer der stickstoffhaltigen Reste ausgetreten war, doch war es Mielck auf Grund seiner Analysenergebnisse nicht möglich eine empirische Formel aufzustellen, noch konnte mit Sicherheit gesagt werden, welcher der stickstoffhaltigen Reste ausgetreten war.

Die von mir ausgeführten Analysen der Substanz brachten folgende Zahlen:

0,2615 g Substanz gaben 0,7024 g $CO_2$ und 0,2188 g $H_2O$.

0,1824 g Substanz gaben 0,4931 g $CO_2$ und 0,1522 g $H_2O$.

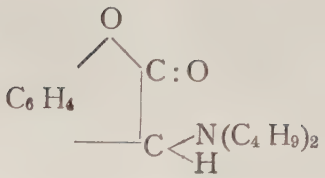
Gefunden 73,25 % C, 9,36 % H.
„ 73,74 „ C, 9,12 „ H.

0,2447 g Substanz gaben bei 13° und 764 mm 11,5 ccm N.

Gefunden 5,55 % N.

Aus den Werten der Analyse berechnet sich die empirische Formel $C_{.15.64}H_{24}N_1O_{1.89}$ und $C_{.15.74}H_{23.38}N_1O_{1.84}$.

Darnach war mit Sicherheit auf das Vorhandensein des Diisobutylamidorestes zu schliessen, und lag in der Substanz vielleicht das Lakton der o-Oxyphenyl-α-Diisobutylamidoessigsäure (Diisobutylamidoisocumaranon) vor, das folgende Formel besitzt:



Dieser Körper besitzt die empirische Formel $C_{16}H_{23}O_2N_1$ und die prozentuale Zusammensetzung 73,56 % C, 8,81 % H, 5,36 % N. Zahlen, die mit den erbrachten Werten gut übereinstimmen.

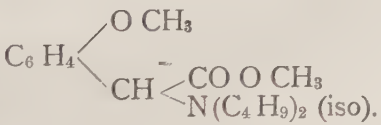
Für das Vorliegen des Laktons sprechen ferner die schon von Mielck[1] ermittelten Eigenschaften der Substanz. Dieselbe ist in konzentrierter Natronlauge nach kurzem Erwärmen löslich, es bilden sich zunächst ölige Massen, die mit wenig Wasser versetzt sofort in Lösung gehen. Nach Neutralisation der alkalischen Lösung fällt wieder feste Substanz aus, die bei 172° schmilzt. Durch fünf Minuten langes Kochen mit konzentrierter Natronlauge war eine Abwandlung nicht zu erzielen. Der Körper ist unlöslich in Natriumkarbonatlösung, desgleichen in konzentrierter Salzsäure, dagegen wird er von konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung geschieht farblos, verdünnt man mit Wasser, so fällt ein flockiges Produkt aus, das aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wieder bei 172° schmilzt.

Die Möglichkeit, dass der Austritt der Nitrogruppe eine Verdoppelung des Moleküls zur Folge hatte, war durch eine schon von Mielck[2] ausgeführte Bestimmung des Molekulargewichtes von

1) Dissertation, Rostock 1909. S. 69, 70.
2) Dissertation, Rostock 1909. S. 69.

der Hand zu weisen. Mielck hatte eine Molekulargrösse von 242 gefunden, während sich für obigen Körper 261 berechnen.

Es blieb mir noch soviel Material, um zur weiteren Aufklärung der Verbindung ein Derivat darstellen zu können. Die Substanz wurde in starker Kalilauge gelöst und mit einem Überschuss von Dimethylsulfat kräftig geschüttelt. Ich achtete darauf, dass die Flüssigkeit stets alkalisch reagierte. Unter Erwärmung trat bald die Reaktion ein. Die sich ausscheidenden Kristalle wurden abfiltriert und auf Ton getrocknet. Sie schmelzen aus verdünntem Alkohol umkristallisiert bei 75°. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sind sie leicht löslich. Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung stimmte auf den Dimethylester der o-Oxyphenyl-α-Diisobutylamidoessigsäure



0,0868 g Substanz gaben bei 14° und 771 mm Druck 3,6 ccm N.

| Berechnet für $C_{18}H_{29}O_3N_1$: | Gefunden: |
|---|---|
| 4,56 % N. | 4,92 % N. |

Aus der Lösung in alkoholischem Kali wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure unveränderte Substanz abgeschieden. Versuche durch längere Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Dimethylester zur freien Säure zu gelangen, konnten wegen Substanzmangel nicht vorgenommen werden.

Das zweite bei 112° schmelzende Nebenprodukt wurde in noch geringerer Menge gewonnen. Die Analysen der Substanz, die sich ebenfalls als stickstoffhaltig erwies, brachten folgendes Resultat:

0,1097 g Substanz gaben 0,2258 g $CO_2$ und 0,0774 g $H_2O$.

0,1638 g Substanz gaben bei 14° und 753 mm Druck 12,9 ccm N.

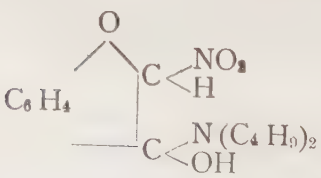
Gefunden: 62,04 % C, 7,89 % H, 9,13 % N.

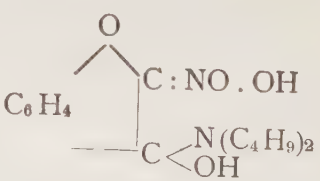
Auch Mielck hatte schon eine Kohlenwasserstoffbestimmung des Körpers vorgenommen, da er denselben jedoch gleichfalls ohne Anwendung einer reduzierten Kupferspirale verbrannte, so kann wohl nur der Wasserstoffbefund zum Vergleich herangezogen werden.

0,1855 g Substanz gaben 0,4410 g $CO_2$ und 0,1423 g $H_2O$ (Mielck).

Gefunden: 64,84 % C, 8,58 % H.

Die von mir ausgeführte Analyse stimmte gut auf einen Körper, der ein Molekül Wasser mehr enthielt wie das 1-Nitro-2-Diisobutylamidocumaron und kamen zwei Formeln für denselben in Betracht:




Nach der ersten Formulierung wäre der Körper das 1-Nitro-2-Diisobutylamido-2-oxycumaran, nach der zweiten das 1-aci-Nitro-2-Diisobutylamidooxycumaran.

Da die für die aci-Nitrokörper typische Reaktion mit Eisenchlorid [1] nicht eintrat, so kann es sich nur um eine echte Nitroverbindung handeln.

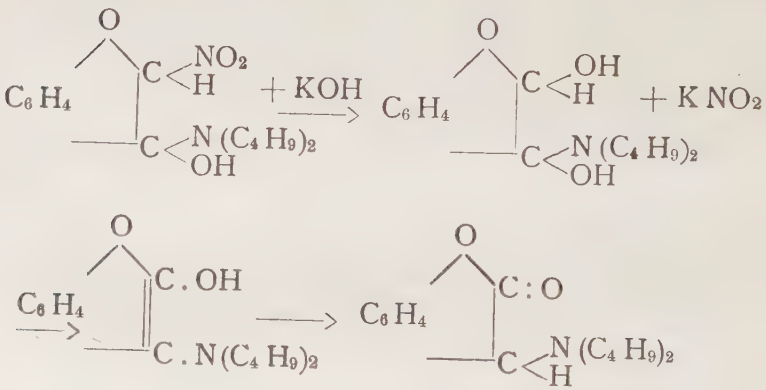
Das 1-Nitro-2-Diisobutylamido-2-oxycumaran besitzt die prozentische Zusammensetzung 62,33 % C, 7,79 % H, 9,09 % N, 20,79 % O und die empirische Formel $C_{16}H_{24}O_4N_2$. Aus den gefundenen Prozentzahlen berechnet sich die empirische Form $C_{15.90}H_{24.26}O_4N_2$.

Was die Eigenschaften der Substanz anbetrifft, so ist sie in konzentrierter Schwefelsäure farblos löslich und darin ziemlich beständig. Beim Erwärmen erfolgt unter intensiver Rotfärbung der Schwefelsäure Zersetzung. Von konzentrierter Salzsäure wird der Körper gelöst. Die Angabe von Mielck,[2] wonach der Körper aus seiner Lösung in konzentriertem Alkali durch Säuren unverändert ausfällt, bestätigte sich nicht, und trug diese Feststellung wesentlich zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes bei, der sich bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Nitrodialkylamidocumarone abspielt.

Einige Dezigramm der Substanz wurden in 10 % absolut alkoholischer Kalilauge gelöst, und die Lösung kurze Zeit erwärmt. Es machte sich alsbald die Ausscheidung einer farblosen Substanz bemerkbar, die abfiltriert und mit absolutem Alkohol ausgewaschen wurde. Dieselbe erwies sich als anorganisch; ihre wässrige Lösung wurde durch Zusatz von Diphenylaminschwefelsäure intensiv blau gefärbt.

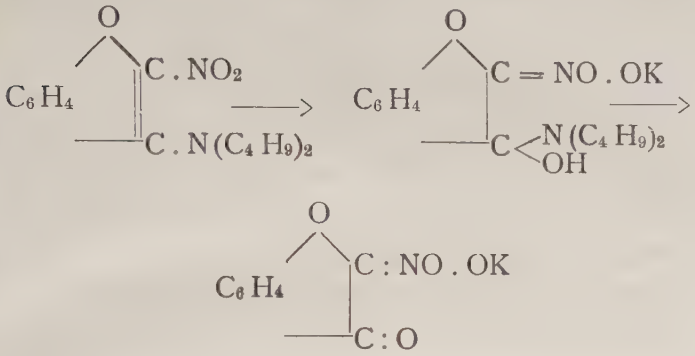
1) Konowalow, B. 28, 1851. (1895).
2) Dissertation, Rostock 1909. S. 71.

Kräftiges Umschütteln der mit angesäuerter Jodkaliumlösung und Schwefelkohlenstoff versetzten wässrigen Lösung hatte Violettfärbung des letzteren zur Folge. Damit war die Substanz zur Genüge als Kaliumnitrit gekennzeichnet. Die von diesem abfiltrierte, alkoholisch alkalische Lösung wurde angesäuert und mit Wasser verdünnt. Es schieden sich alsbald Kristalle aus, die bei 172° schmolzen und zeigte eine Mischprobe mit dem Lakton der o-Oxyphenyl-α-Diisobutylamidoessigsäure keine Depression des Schmelzpunktes. Damit war der Übergang der niedrig schmelzenden Substanz in die höher schmelzende Verbindung unter Abspaltung von salpetriger Säure nachgewiesen, was sich durch folgendes Schema veranschaulichen lässt:



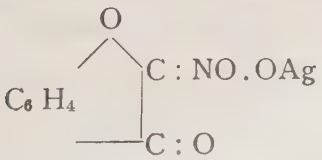
Die Isolierung des 1-Nitro-2-Diisobutylamido-2-cumarans aus der alkalischen Mutterlauge nötigt zur Annahme, dass bei der Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf die Nitrodialkylamidocumarone sich zunächst das 1-aci-Nitro-2-Dialkylamido-2-oxy-

cumaran bildet, aus dem durch Abspaltung der Aminbase das aci-Nitrocumaranon-Kalium entsteht.



Das in der Mutterlauge noch zu ca. 20 % vorhandene Zwischenprodukt erleidet dann bei der Einwirkung von Mineralsäuren eine Umlagerung zu dem echten Nitrokörper, aus dem sich teilweise durch noch nicht neutralisiertes Alkali unter Abspaltung von Kaliumnitrit das Lakton der o-Oxyphenyl-α-Diisobutylamidoessigsäure bildet.

### Silbersalz des aci-Nitrocumaranons.



Versetzt man eine wässrige Lösung des Kaliumsalzes des aci-Nitrocumaranons mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Silbernitrat, so scheidet sich augenblicklich das Silbersalz in kleinkristallinischer, kanariengelber Form ab. Es wurde

abgesaugt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Bei 162—164° zersetzt es sich äusserst heftig. In Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform ist es unlöslich, etwas löslich in kaltem Wasser und Weingeist, in beträchtlicher Menge dagegen löst es sich in heissem Wasser. Da das Silbersalz mit konzentrierter Schwefelsäure äusserst heftig reagiert, so wurde es zwecks Analyse im Porzellantiegel mit kalter, mässig konzentrierter Schwefelsäure übergossen, auf der Asbestplatte vorsichtig abgeraucht und alsdann geglüht.

0,2460 g Substanz gaben 0,0919 g Ag.

Berechnet für $C_8H_4O_4NAg$: 37,76 % Ag.
Gefunden: 37,36 % Ag.

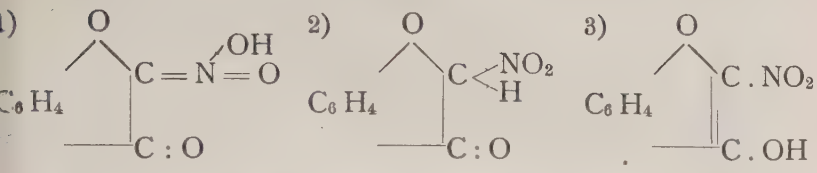
Dass das Silbersalz dieselbe Struktur wie das Kaliumsalz besass, ergab sich daraus, dass aus beiden Salzen die freie Nitronsäure zur Abscheidung gebracht werden konnte, die weiter unten besprochen werden wird.

## aci-Nitrocumaranon.

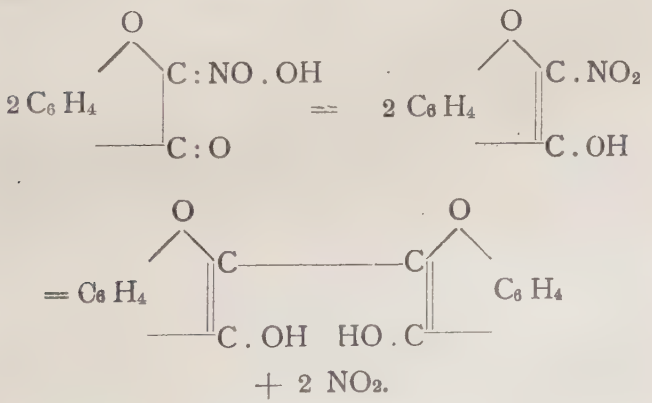
Mielck[1] hatte den Versuch gemacht aus dem Kaliumsalz des aci-Nitrocumaranons durch ein Äquivalent Mineralsäure die freie Nitronsäure (Formel 1) zur Abscheidung zu bringen. Er hoffte bei der anzunehmenden geringen Stabilität der Säure durch Umlagerung derselben gleichzeitig zum echten Nitro-

1) Dissertation, Rostock 1909. S. 22 und 66.

cumaranon (Formel 2) bezw. zum Nitrooxycumaron (Formel 3) zu gelangen.



Bei diesen Versuchen stellte Mielck fest, dass bei Anwendung von äquivalenten Mengen oder geringeren Mengen Mineralsäure oder Essigsäure unter Austritt der Nitrogruppe ein bimolekularer gelber Körper entstanden war, den er nach eingehender Untersuchung als Leukooxindigo[1] ansprechen zu müssen glaubte und formulierte die Reaktion folgendermassen:



Spätere von mir aufgefundene Bildungsweisen dieses Körpers, von denen noch berichtet werden wird, zeigen jedoch, dass an dem Austritt der Nitro-

1) R. Stoermer, B 42, 199. (1909).

gruppe auch das Wasserstoffatom teilnimmt, die Substanz somit der um zwei Wasserstoffatome ärmere Oxindigo selbst ist.

Da Mielck auf die geschilderte Weise die freie aci-Verbindung nicht erhalten konnte, so versuchte er durch völligen Ausschluss von Wasser zum Ziel zu gelangen, er konnte jedoch eine Umsetzung des aci-Salzes mit wasserfreier Oxalsäure in trockenem Benzol nicht erreichen.

Die Versuche Mielcks zur freien aci-Verbindung zu gelangen setzte ich nun fort. Da die fast neutrale Reaktion der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes, sowie die Unmöglichkeit die freie Verbindung durch Oxalsäure freizumachen, auf eine stärkere Nitronsäure schliessen liess, so wurde die Umsetzung mit einer absolut ätherischen Salzsäure versucht.

1,3 g des Kaliumsalzes des aci-Nitrocumaranons $\left(=\frac{6}{1000}\text{ Mol.}\right)$ [oder 1,72 g des Silbersalzes] wurden in trockenem Äther suspendiert und aus einer Bürette unter stetem Umschwenken langsam diejenige Menge einer absolut wasserfreien, ätherischen Salzsäure hinzugegeben, die zur Neutralisation 30 ccm einer $^1/_{10}$ n-alkoholischen Kalilauge erforderte. Auf diese Weise gelangten genau äquivalente Mengen zur Umsetzung. Nach dem Filtrieren der Lösung und Verdunsten des Äthers im Vakuum über Schwefelsäure hinterblieben fast farblose Nadeln. Dieselben schmolzen unter Gasentwicklung bei 74° zu einer trüben Masse, bei 130° unter erneuter Gasentbindung

schliesslich vollkommen klar. Der unscharfe Schmelzpunkt der Substanz dürfte auf eine teilweise Umlagerung derselben beim Erhitzen zurückzuführen sein. Jedenfalls wurde die völlige Reinheit des Körpers sowohl durch die Analysen, als auch dadurch bewiesen, dass derselbe bei der Einwirkung von Diazomethan quantitativ in Nitromethoxycumaron überging, eine Reaktion, auf die noch an anderer Stelle eingegangen wird.

Die Analysen, die gut auf das aci-Nitrocumaranon stimmten, lieferten folgende Zahlen:

0,1842 g Substanz gaben 0,3608 g $CO_2$ und 0,0490 g $H_2O$.

Berechnet für $C_8 H_5 O_4 N_1$: 53,63 % C, 2,79 % H.

Gefunden: 53,42 % C, 2,98 % H.

0,1720 g Substanz gaben bei 20° und 766 mm Druck 12 ccm N.

Berechnet: 7,82 % N

Gefunden: 8,00 % N.

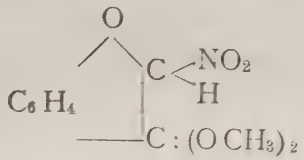
Bei der Aufstellung einer Formel war zu berücksichtigen, dass die aci-Verbindung sich im Augenblicke des Freiwerdens in eine isomere Form umgewandelt haben konnte. Es war die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass in der Verbindung das echte Nitrocumaranon oder das Nitrooxycumaron zu suchen sei. Folgende Betrachtungen zeigen jedoch, dass es sich nur um das aci-Nitrocumaranon handeln kann.

Nach Hantzsch[1] und Konowalow[2] sind die freien aci-Nitroverbindungen, deren Salze schon durch schwache Säuren wie Kohlensäure zerlegt werden, äusserst labil und isomerisieren sich im Augenblicke des Freiwerdens zum echten Nitrokörper. Sind dagegen die Salze durch Kohlensäure nicht zerlegbar, so sind die freien aci-Verbindungen auch stabil genug, um isoliert werden zu können, wenn sie auch oft sehr bald in die isomere stabilere Form übergehen. Ferner stammt von Hantzsch[3] der Satz, dass die Isonitrokörper sich hinsichtlich ihrer Stärke in derselben Reihenfolge ordnen lassen wie hinsichtlich ihrer Stabilität, dass also die labilsten Isonitrokörper zugleich die schwächsten, die stabilsten die stärksten Säuren seien. Nun wurde schon oben dargelegt, dass die dem Kaliumsalz des aci-Nitrocumaranons zu Grunde liegende freie Verbindung sich durch ihr Verhalten gegen Lackmus sowie gegen Oxalsäure als eine stärkere Säure kennzeichnete und war daher schon von vornherein zu erwarten, dass die freie aci-Verbindung die zu ihrer Isolierung nötige Stabilität besass. In der Tat zeigte die freie Verbindung auch alle Reaktionen der aci-Nitroverbindungen.

Sie war leicht in verdünnten wässrigen Alkalien löslich, was gleichzeitig gegen das echte Nitrocumaranon sprach. Bei letzterem, das nur unter Änderung seiner Konstitution ein Salz bilden kann, ist eine

1) B. 29, 700. 2257. (1896.)
2) B. 29, 2193. (1896.)
3) B. 32, 612. (1899.)

langsame Löslichkeit in Alkali vorauszusetzen. Auch hatte Halberkann[1] für das dem Nitrocumaranon analog konstituierte 1-Nitro-2-Dimethoxycumaran



Unlöslichkeit in wässrigem Alkali sowie Schwerlöslichkeit in alkoholischem Kali unter Bildung des aci-Salzes festgestellt.

Wurde die Säure durch verdünntes wässriges Alkali neutralisiert und mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure versetzt, so schied sich der oben erwähnte bimolekulare, gelbe Körper ab.

Die ätherische Lösung der freien Verbindung wurde durch einen Tropfen Eisenchloridlösung nach dem Umschütteln rotbraun gefärbt. Diese Reaktion, sowie die augenblickliche Fällung der Substanz durch trockenes Ammoniak in benzolischer Lösung sprachen ebenfalls für das Vorliegen der aci-Verbindung.[2]

Die Ammoniakreaktion beweist allerdings nicht unbedingt das Vorhandensein einer echten Säure, nur ihr Ausbleiben würde für die Natur der Substanz als Pseudosäure sprechen. Es kann Pseudosäuren mit so starker Tendenz zur Isomerisation und Ionisation geben, dass diese schon durch trockenes

1) Dissertation, Rostock 1908. S. 72.

2) Hantzsch und Dollfus, B. 35 236 und 2724. (1902.) B. 40, 3804. (1907.)

Ammoniak stattfindet (Hantzsch und Dollfus B. 35, 236).

Der fast farblose Körper begann nach ca. 24 Stunden unter Entwicklung von Stickoxyden sich gelb zu färben und es blieb schliesslich eine braune, schmierige Masse zurück. Der Zerfall des Moleküls unter Entwicklung von Stickoxyden ist eine allgemeine Reaktion der Isonitrokörper.[1]

Bei der Zersetzung des Kaliumsalzes mit ätherischer Salzsäure fiel auf, dass die Lösungsflüssigkeit sich jedesmal, sofern das Salz in trockenem Benzol suspendiert war, nach wenigen Augenblicken gelb färbte, während sie, sofern Äther verwandt war, farblos blieb.

Hantzsch[2] schrieb über die Farbintensität von Nitrophenollösungen, dass sie je nach der Natur des Lösungsmittels wechselt und dass mit steigender dissoziierender Kraft des lösenden Stoffes und mit steigender Temperatur auch in steigendem Masse aci-Nitrophenole auftreten.

An diese Beobachtungen des genannten Autors dachte ich zunächst, als ich nach einer Erklärung der Gelbfärbung der benzolischen Lösung suchte. Ich vermutete, dass sich in dem minder dissoziierend wirkenden Benzol vielleicht neben dem aci-Nitrocumaranon, analog den Nitrophenolen, bei denen sich durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel die intramolekulare Atomverschiebung schon mit

1) Hantzsch, B. 32. 608. (1899).
2) B. 39, 1. 1089. (1906.)

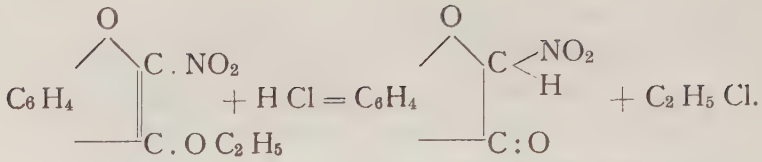
blossem Auge verfolgen lässt, das echte Nitrocumaranon gebildet habe. Um dies näher zu untersuchen wurde als Lösungsmittel Ligroin gewählt, dem kaum eine dissoziierende Kraft zukommt. Es zeigte sich jedoch, dass eine Umsetzung des Kaliumsalzes mit einer Chlorwasserstofflösung in Ligroin nicht zu erzielen war, was offenbar auf die geringe elektrolytische Dissoziation der in Ligroin gelösten Salzsäure zurückzuführen ist; bekanntlich reagiert auch eine Chlorwasserstofflösung in Chloroform nicht mit Marmorpulver, da keine Jonen vorhanden sind.

Nun wurde auf das Benzol zurückgegriffen, dessen dissoziierende Wirkung bekanntlich zwischen der des Äthers und des Ligroins liegt. Nach erfolgter Umsetzung des Kaliumsalzes mit benzolischer Salzsäure wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdunstet. Es hinterblieb ein offenbar unreiner zwischen 130—135° schmelzender, gelber Körper, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 172° unter lebhafter Gasentwicklung schmolz. Er erwies sich nach näherer Untersuchung auffallenderweise als Isonitrosocumaranon.

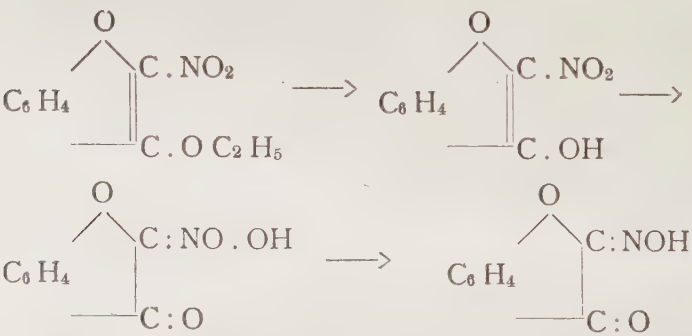
Diese merkwürdige Bildung des Oximidocumaranons hatte schon Hugo[1] unter ähnlichen Umständen beobachtet. Er hatte versucht durch Einwirkung von Salzsäure auf das Nitroäthoxycumaron zum Nitrocumaranon zu gelangen, und sollte die Reaktion in folgendem Sinne verlaufen:

---

1) Dissertation, Rostock 1906. S. 37.

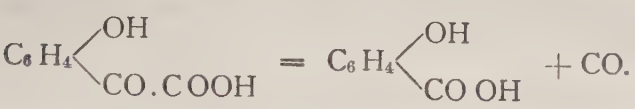


Hugo hatte das Nitroäthoxycumaron in Alkohol gelöst und dann solange gasförmige Salzsäure eingeleitet bis alles in Lösung war. Als Reaktionsprodukt erhielt er Isonitrosocumaranon, daneben konnte er Hydroxylamin, o-Oxybenzoylameisensäure und Salicylsäure nachweisen. Hugo führte die Bildung des Isonitrosocumaronons auf eine reduzierende Wirkung des Alkohols auf das sich intermediär bildende aci-Nitrocumaranon zurück.

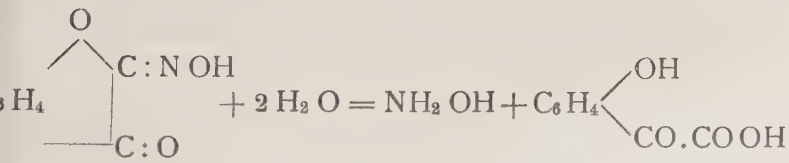


Diese Annahme Hugo's dürfte jedoch irrtümlich sein, denn als er bei weiteren Versuchen, um die von ihm angenommene reduzierende Wirkung des Alkohols zu vermeiden, als Lösungsmittel Eisessig anwandte, fand er als Endprodukte o-Oxybenzoylameisensäure und Salicylsäure, die sich auch bei vorstehendem Versuche neben Oximidocumaranon gebildet hatten.

Da Hugo das Reaktionsprodukt einer Destillation unterworfen hatte, war die Bildung der Salicylsäure ohne weiteres verständlich, denn nach den von Schad[1] gemachten Angaben erleidet die o-Oxybenzoylameisensäure bei der Destillation eine teilweise Zersetzung in Kohlenoxyd und Salicylsäure:



Die Bildung der o-Oxybenzoylameisensäure dagegen nötigt zur Annahme, dass auch bei diesem Versuch sich intermediär Isonitrosocumaranon gebildet hatte, das, wie Kahlert[2] feststellte, schon beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Abspaltung von Hydroxylamin in o-Oxybenzoylameisensäure übergeht:



Wenn nun das Oximidocumaranon auch bei Ausschluss von Alkohol sich bildet, und Hugo hätte das feststellen können, wenn er das Einleiten von Salzsäure rechtzeitig unterbrochen hätte, so kann auch eine reduzierende Wirkung des Alkohols nicht mehr in Betracht kommen. Dass für das Entstehen des Oximidocumaranons aus dem aci-Nitro-

1) B. 26, 221. (1893.)
2) Dissertation, Rostock 1902. S. 68.

cumaranon nach einer anderen Erklärung gesucht werden muss, beweist ferner seine Bildung aus dem Isonitrokörper in dem völlig indifferenten Benzol. Hiernach kann die Reduktion der Isonitrogruppe zur Isonitrosogruppe wohl nur auf eine partielle Abspaltung von salpetriger Säure und Einwirkung derselben auf noch unzersetzten Isonitrokörper zurückgeführt werden.

$$>C = NO \cdot OH + HNO_2 = >C = NOH + HNO_3.$$

Die Tatsache, dass das aci-Nitrocumaranon aus ätherischer Lösung jedesmal völlig rein zu isolieren war, dagegen in benzolischer Lösung regelmässig eine Zersetzung erlitt, deutet daraufhin, dass die Stabilität des gelösten freien aci-Körpers von seiner elektrolytischen Dissociation abhängig ist.

## Versuche zur Darstellung des aci-Aethers des Nitrocumaranons.

Zwecks Darstellung des Sauerstoffmethyläthers des Nitrocumaranons wurde zunächst versucht das nitronsaure Silbersalz mit Jodmethyl in Reaktion zu bringen. Da die aci-Äther sich ausserordentlich leicht in die echten Äther umlagern bezw. eine für sie typische Zersetzung [1] in Oxim und Aldehyd erleiden,

$$>C{:}NO\,O\,CH_3 = >C{:}NOH + CH_2O$$

so wurde darauf geachtet, dass die zur Verwendung gelangenden Stoffe und Gefässe völlig rein und trocken waren. Das Silbersalz wurde frisch gefällt,

1) Bamberger, B. 35, 54. (1902).

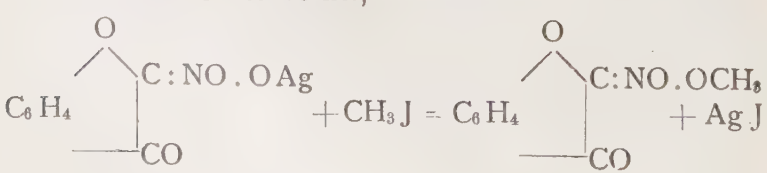
mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. 2 g des so behandelten Silbersalzes wurden im Kölbchen in wenig völlig trockenem Äther suspendiert, alsdann Jodmethyl in geringem Überschuss hinzugegeben, und das Gefäss durch einen gut schliessenden Korkstopfen verschlossen. Nach mehreren Tagen war bei 0° unter häufigem Umschütteln eine Umsetzung noch nicht erfolgt, bei Zimmertemperatur hatte sich nach 1—2 Tagen sämtliches Silbersalz umgesetzt. Es wurde dann vom abgeschiedenen Jodsilber abfiltriert, und das Lösungsmittel, sowie das überschüssige Jodmethyl im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet. Es hinterblieb ein gelbes Öl, das bald zum grössten Teil kristallinisch erstarrte. Der ausgeschiedene feste Körper wurde durch Waschen mit kaltem Benzol, worin er schwer löslich war, von dem anhaftenden Öl befreit und aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkristallisiert. Es waren kleine, gelbliche Nadeln, die bei 172° unter Gasentwicklung schmolzen und als Oximidocumaranon identifiziert werden konnten. Eine Mischprobe mit der von Kahlert[1] aus Nitrocumaron dargestellten Isonitrosoverbindung zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Die wässrige Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung nicht, dagegen trat nach dem Kochen mit Salzsäure schon in der Kälte Reduktion ein, was auf eine Abspaltung von Hydroxylamin aus der Oximidoverbindung zurückzuführen ist, wie sie schon von Kahlert[2] festgestellt wurde.

1) Dissertation, Rostock 1902. S. 65.
2) Dissertation, Rostock 1902. S. 68.

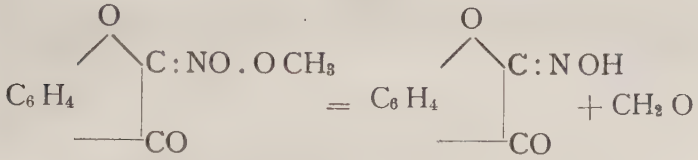
Aus dem öligen Rückstand schied sich nach dem Verdunsten des Benzols noch ein fester Körper ab, der auf der Tonplatte von dem ölig gebliebenen getrennt wurde. Aus Alkohol kristallisiert er in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 127—128° schmolzen und sich in Alkali nach dem Erwärmen lösten. Da der Körper nur in äusserst geringer Menge entsteht, war an eine nähere Untersuchung nicht zu denken.

Das von der Tonplatte aufgenommene Öl wurde derselben durch längere Behandlung mit Äther bei Zimmertemperatur wieder entzogen, und die Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein hellgelbes Öl, das einer Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Bei 12 mm Druck und bei stetig steigender Temperatur bis 180° ging ein Öl über, das bald zum grössten Teil erstarrte. Die fest gewordenen Anteile schieden aus Ligroin umkristallisiert zunächst weisse Nadeln ab, die bei 156° schmolzen und sich als Salicylsäure erwiesen. Zuletzt kristallisierten kleine, gelbe, warzenförmige Kristalle, die, aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkristallisiert, bei 38—39° schmolzen. Ihre wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid rotviolette Färbung; es lag o-Oxybenzoylameisensäure vor.

Was den Reaktionsverlauf anbetrifft, so ist anzunehmen, dass die Umsetzung zunächst in gewünschtem Sinne verlief,



dass der entstandene Äther aber dann die von Bamberger[1] und Nef[2] beschriebene für die Ester der Nitronsäuren typische Zersetzung in Oxim und Aldehyd erlitt. Die Entstehung des Isonitrosocumaranons erklärt sich dann nach folgender Formel:




Die gefundene o-Oxybenzoylameisensäure dürfte durch die bekannte Zersetzung des Oximidocumaranons unter Abspaltung von Hydroxylamin entstanden sein, die dann bei der Destillation den schon erwähnten teilweisen Zerfall in Kohlenoxyd und Salicylsäure erlitt:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CO\,.\,CO\,OH\end{cases} \quad = \quad CO + C_6H_4\begin{cases}OH\\CO\,OH.\end{cases}$$

Da die Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz nicht die erhoffte Wirkung hatte, gleichgültig ob Jodmethyl in der berechneten Menge oder im Überschuss angewandt wurde, so machte ich den Versuch durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Kaliumsalz dennoch zum Ziel zu gelangen. Da das Kaliumsalz in wässriger Lösung, wie schon erwähnt, sich leicht zersetzt, so wurde es in Benzol suspendiert. Es zeigte sich jedoch, dass das Methylsulfat weder in molekularen Mengen noch im Über-

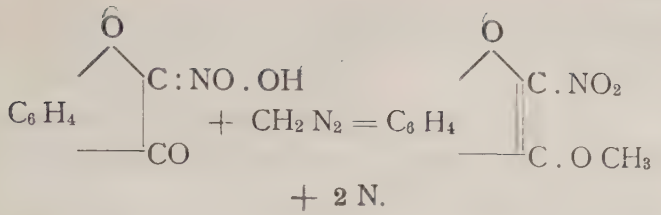
1) B. 35, 54. (1902).
2) Ann. 280, S. 287 und 331. (1894).

schuss mit dem Kaliumsalz reagierte, selbst mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler hatte keinen Erfolg; desgleichen der Versuch das Kaliumsalz durch das Silbersalz zu ersetzen.

Da auch dieser Weg sich als nicht gangbar erwies, so wurde der Versuch gemacht, durch Einwirkung einer ätherischen Lösung von Diazomethan auf das in Äther gelöste freie aci-Nitrocumaranon zu dem aci-Äther zu gelangen.

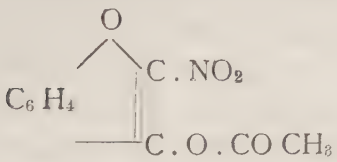
2 g Nitrosomethylurethan wurden mit 50 ccm Äther und 3 g 25 proz. methylalkoholischer Kalilauge in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt, und der Äther am absteigenden Kühler soweit abdestilliert als er noch gelb gefärbt überging. Nun stellte ich mir eine ätherische Lösung des freien aci-Körpers her, indem ich zu seinem Silbersalz aus einer Bürette die genau berechnete Menge ätherischer Salzsäure hinzugab. Nach der Trennung vom abgeschiedenen Silberchlorid versetzte ich diese Lösung dann so lange mit der auf obige Weise erhaltenen Diazomethanlösung, bis die unter stürmischer Stickstoffentwicklung vorsichgehende Reaktion beendet war. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 119 ° schmolzen und als Nitromethoxycumaron erkannt wurden. Eine Mischprobe mit dem von Halberkann aus Nitrobromcumaron und Natriummethylat bereiteten Produkt zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

Die Reaktion war nach folgender Formel verlaufen:



Man kann die intermediäre Bildung des aci-Äthers annehmen, der dann in die stabilere Form des Nitromethoxycumarons übergeht.

### 1-Nitro-2-Acetoxycumaron.



1 g des Silbersalzes des aci-Nitrocumaranons wurde mit völlig trockenem Äther angeschüttelt und Acetylchlorid in geringem Überschuss hinzugegeben. Unter Umschütteln trat bald Reaktion ein; dabei färbte sich die Lösung intensiv grün, welche Farbe in kurzer Zeit in gelb umschlug. Nach der Trennung vom ausgeschiedenen Silberchlorid und Verdunstung des Lösungsmittels im Vakuum hinterblieb ein öliger Rückstand, der bald zu kristallisieren begann. Die auf Ton abgepressten Kristalle stellten, aus Ligroin umkristallisiert, kleine, farblose, seidenglänzende Nadeln dar, die bei 108° schmolzen.

0,1600 g Substanz gaben bei 12° und 774 mm Druck 8,8 ccm N.

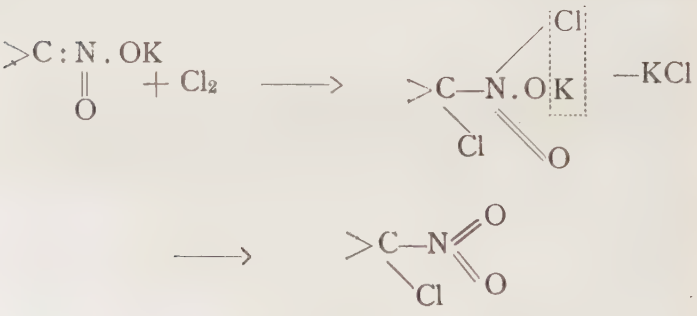
Berechnet für $C_{10}H_7O_5N_1$: 6,33 % N.
Gefunden: 6,61 % N.

In Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich, schwerer in Ligroin. Die Substanz erleidet nach einigen Wochen eine Zersetzung.

## Verhalten des aci-Nitrocumaranon-Kaliums gegen Halogene.

Beim Vermischen einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Nitrocumaranons mit Chlorwasser fällt das 1-Nitro-1-chlor-cumaranon-2 aus, das aus Ligroin in schwach gelblichen Kristallen kristallisiert, die bei 102° schmelzen.

Man kann sich seine Entstehung sehr einfach durch Anlagerung von zwei Atomen Chlor an das Kaliumsalz und darauf folgende Abspaltung von Chlorkali erklären:



0,1802 g Substanz gaben 0,1187 g Ag Cl.

Berechnet für $C_8H_4O_4NCl$: 16,43 % Cl.
Gefunden: 16,28 % Cl.

In Ligroin schwer, in allen anderen Lösungsmitteln leicht löslich.

Das 1-Nitro-1-brom-cumaranon-2 erhält man am sichersten durch Zusatz der berechneten Menge Brom zu der Suspension des Kaliumsalzes in Benzol und Schütteln bis Entfärbung eingetreten ist. Nach dem Filtrieren der Lösung und Verdunsten des Benzols erhält man die Verbindung in fast reinem Zustand. Aus Ligroin umkristallisiert bildet sie schwach gelbliche Drusen vom Schmelzpunkt 105°.

0,1842 g Substanz gaben 0,1358 g Ag Br.

Berechnet für $C_8 H_4 O_4 NCl$: 31,00 % Br.

Gefunden: 31,37 % Br.

In Alkohol, Äther, Benzol leicht, in Ligroin schwerer löslich.

Der gleiche Körper entsteht auch in wässriger Lösung bei rascher Zugabe der nötigen Menge Bromwasser. Lässt man jedoch die Bromlösung langsam aus einer Bürette zu der wässrigen Kaliumsalzlösung hinzutropfen, so entsteht der von Mielck (l. c.) aus dem Kaliumsalz durch Einwirkung verdünnter Säuren erhaltene, gelbe Körper vom Schmelzpunkt 276°.

Das Bromatom im Nitrobromcumaranon ist ausserordentlich fest gebunden. 12 stündiges Erhitzen mit der vierfach molekularen Menge Silbernitrit in Benzol auf dem Wasserbade hatte keine Einwirkung.

Während die Chlor- und die Bromverbindung sich als leicht zugänglich erwiesen, konnte die entsprechende Jodverbindung, gleichgültig unter welchen Bedingungen gearbeitet wurde, stets nur mit der erwähnten, hochschmelzenden, gelben Verbindung

verunreinigt erhalten werden. Behandelte ich das Kaliumsalz (0,3 g) in wenig Wasser (4 ccm) gelöst, mit der berechneten Menge Jod (0,35 g), in Jodkaliumlösung oder in Alkohol gelöst, so trat nach kurzer Zeit eine grüne bis dunkelgrüne Abscheidung ein, die offenbar ein Gemisch darstellte. Zur Entfernung noch anhaftenden Jods wurde es mit Alkohol und dann mit Wasser gut ausgewaschen.

0,0892 g Substanz gaben 0,0472 g Ag J.

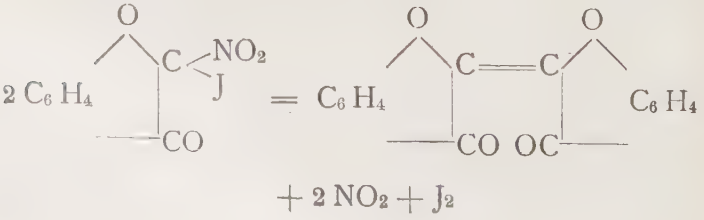
0,1200 g Substanz gaben 0,0458 g Ag J.

0,0828 g Substanz gaben bei 11 ° und 758 mm Druck 2 ccm Stickstoff.

Gefunden 28,59 % J, 20,62 % J, 2,85 % N, während sich für das Nitrojodcumaranon berechnet 41,62 % J, 4,59 % N.

Die Analysen zeigten, dass die Präparate, die verschiedenen Darstellungen entstammten, nicht gleich zusammengesetzt waren und nur die Hälfte oder etwas mehr Jod enthielten als erforderlich.

Wurde die trockene, grüne Substanz mit Alkohol oder trockenem Benzol erwärmt, so hinterblieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels der stickstofffreie, bimolekulare, bei 276 ° schmelzende Körper. Die Zersetzung hatte also offenbar nach folgendem Schema stattgefunden:



wodurch bewiesen wird, dass für die Substanz eine Leukonatur, wie sie von Mielck (l. c.) angenommen wurde, nicht in Betracht kommen kann, vielmehr in ihr der Oxindigo selbst zu suchen ist.

## Einwirkung von Alkali auf Nitrobromcumaranon.

Das Nitrobromcumaranon wird beim Erwärmen mit verdünnter wässriger Natronlauge nur unter Zersetzung gelöst. Die farblose Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert; nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, das in Ligroin gelöst wurde. Hieraus kristallisierten zunächst weisse, bei 156° schmelzende Nadeln: Salicylsäure. Nach teilweiser Verdunstung des Lösungsmittels schieden sich kleine, gelbe Rosetten ab, deren Schmelzpunkt bei 39° lag. Letztere waren wasserlöslich, und gab die wässrige Lösung mit einem Tropfen Eisenchloridlösung intensive rotviolette Färbung. Durch die Claisen'sche Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol wurden sie als o-Oxybenzoylameisensäure gekennzeichnet. Die gleiche Zersetzung erleidet das Nitrobromcumaranon beim blossen Kochen mit Wasser.

Bei dem Versuch das Nitrobromcumaranon mit der berechneten Menge Kaliumäthylat in Wechselwirkung zu bringen, schied sich aus der alkoholischen Lösung ein wasserlösliches gelbes Kaliumsalz ab, das mit verdünnten Säuren Oxindigo bildet. Eine ähnliche Bildungsweise von Oxindigo hatte Halber-

k a n n [1] beobachtet, als er versuchte das Bromatom im 1-Nitro-1-brom-2-dimethoxycumaran durch die Oxyalkylgruppe zu ersetzen. Hierbei erfolgte hauptsächlich Sprengung im Furankern, in kleiner Menge entstand der bei 276 ° schmelzende Körper.

## Ueber die Einwirkung von Essigsäure auf das aci-Nitrocumaranon-Kalium.

M i e l c k [2] hatte in dem Bestreben von dem von ihm angenommenen Leukooxindigo durch Oxydation zum Sauerstoffindigo zu gelangen als oxydierendes Mittel unter anderem auch Chromsäure verwandt. Er liess die berechnete Menge Chromtrioxyd auf die in Eisessig gelöste Verbindung ca. eine halbe Stunde unter Rückflusskühlung über freier Flamme einwirken und konnte der mit Wasser verdünnten Lösung, nach Neutralisation der Essigsäure mit festem Ammoniumcarbonat, durch Äther eine Substanz entziehen, die aus verdünntem Alkohol in kleinen, gelblichen, bei 177—178 ° unter Vergasung schmelzenden Nädelchen kristallisierte. Diesen Körper glaubte M i e l c k für ein Oxydationsprodukt seiner Ausgangssubstanz halten zu müssen und nahm auf Grund folgender Eigenschaften in ihm das Lakton der o-Oxybenzoylameisensäure an.

Der Körper war in konzentrierten Säuren mit gelber Farbe löslich, und gab der Rückstand eines

1) Dissertation, Rostock 1908. S. 77.
2) Dissertation, Rostock 1909. S. 81.

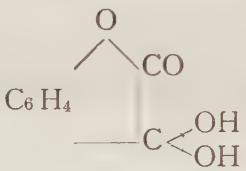
ätherischen Auszuges aus dieser Lösung Eisenchloridreaktion. Die Verbindung ging nach einigem Kochen mit verdünnter Salzsäure in Lösung, die gelbe Lösung ergab ausgeäthert als Ätherrückstand ein dickes, gelbes Öl. Aus der benzolischen Lösung desselben kristallisierten kleine, schwach gelbgefärbte Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 39° lag und die als o-Oxybenzoylameisensäure identifiziert werden konnten. In Alkalien war der Körper mit gelber Farbe löslich, bei gelindem Erwärmen trat vollständige Entfärbung ein, und Mielck konnte die Bildung von Salicylsäure nachweisen. Mielck glaubte, dass unter dem Einfluss des Alkalis eine Spaltung des Laktons zur o-Oxybenzoylameisensäure erfolgt war, die nach einem bekannten Vorgange beim Erwärmen unter Abspaltung von Kohlenoxyd in die farblose Salicylsäure überging. Die Substanz war in Sodalösung löslich, unlöslich in Bikarbonatlösung. Aus heissem Wasser, in dem sie etwas löslich war, kristallisierte sie nach dem Erkalten unverändert wieder aus.

Eine von Mielck ausgeführte Kohlenwasserstoffbestimmung stimmte gut auf ein mit einem Molekül Wasser kristallisierendes Lakton:

0,1372 g Substanz gaben 0,2916 g $CO_2$ und 0,0431 g $H_2O$.

Berechnet für $C_8H_4O_3 . H_2O$: 57,83 % C, 3,61 % H
Gefunden: 57,97 % C, 3,52 % H
(Mielck).

Da auch die freie Säure und ihre Homologen begierig Wasser aufnehmen, so glaubte Mielck in dem Wassergehalt des von ihm angenommenen Laktons nur eine Analogie erblicken zu müssen und erteilte ihm folgende Formel:



Auffallend war allerdings der hohe Schmelzpunkt des Laktons im Gegensatz zur Oxysäure. Während der Schmelzpunkt der mit einem Molekül Wasser kristallisierenden, gewöhnlichen Form der Oxybenzoylameisensäure bei 38—39° liegt, sollte der Schmelzpunkt des Laktons bei 177—178° liegen. Auch war Mielck auf keine Weise eine Entziehung des Wassers gelungen, was bei der Oxysäure leicht gelingt. Als ausschlaggebend für die Beurteilung des vorliegenden Körpers hielt Mielck die Überführbarkeit desselben in das von Hugo[1] aus dem Oximidocumaranon durch Umsetzung mit Hydroxylamin dargestellte Diisonitrosocumaran. Aber diese Bildung war insofern merkwürdig, als der in 1-Stellung befindlichen Karbonylgruppe des Cumarandions wegen der nur einseitigen Bindung an Kohlenstoff der Charakter einer Ketogruppe abzusprechen ist.

Es waren somit einige Momente vorhanden, die nicht völlig für das Vorliegen des Diketocumarans sprachen.

1) Dissertation, Rostock 1906. S. 20.

Ich beschäftigte mich nun ebenfalls mit dem von Mielck beschriebenen Körper, um eine völlige Aufklärung herbeizuführen. Eine Einwirkung von Chromsäure auf Oxindigo in der von Mielck geschilderten Weise konnte ich jedoch nicht beobachten. Ein mit Schwefelsäure und der berechneten Menge wässriger Chromsäurelösung unter Eiskühlung ausgeführter Oxydationsversuch lieferte, nachdem die Lösung mit Wasser verdünnt und ausgeäthert war, als Ätherrückstand ein gelbes Öl, das in Benzol unter Zusatz von Ligroin gelöst wurde. Hieraus kristallisierten gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 39°, die sich als o-Oxybenzoylameisensäure erwiesen.

Es war also eine Oxydation des Oxindigos zum Cumarandion erfolgt, das jedoch, da es sofort eine Aufspaltung zur Oxysäure erfuhr, nicht gefasst werden konnte.

Im Laufe der Untersuchung konnte ich feststellen, dass bei der Zersetzung des aci-Nitrocumaranon-Kaliums durch Essigsäure sich unter gewissen Bedingungen neben dem Oxindigo der bei 177—178° schmelzende Körper bildet.

Mielck, dem dies entgangen war, fand das Nebenprodukt erst später, als er den vermeintlich reinen Oxindigo zu oxydieren versuchte und hielt es für ein Oxydationsprodukt desselben.

Löst man das Kaliumsalz in Wasser und säuert mit Essigsäure an, so tritt in der Regel eine völlige Verschmierung des Reaktionsproduktes ein. Auch Mielck hatte diese Erfahrung schon gemacht und um die bei der folgenden Reaktion meist eintretende

Verschmierung zu verhindern, befeuchtete er das Kaliumsalz mit wenig Alkohol, so dass nach Verreiben ein dickes, breiiges Gemisch entstand, alsdann löste er in verdünnter Essigsäure und brachte, nachdem die Abscheidung eines feinflockigen Niederschlages erfolgt war, das mit Wasser verdünnte Reaktionsgemisch einige Zeit auf ein siedendes Wasserbad.

Ich konnte feststellen, dass grade der Wasserzusatz Anlass zur Bildung des Nebenproduktes bot. Während sich aus einer Lösung von 1 g Kaliumsalz in einem Gemisch von 10 ccm Alkohol und 20 ccm verdünnter Essigsäure Oxindigo vom Schmelzpunkt 276° in völlig reiner, kristallinischer Form abscheidet, schmolz das sich aus der mit Wasser verdünnten Lösung ausscheidende, offenbar ein Gemisch darstellende Produkt zwischen 175—220°. Wurde dasselbe einige Zeit mit siedendem Alkohol behandelt, so schied sich nach der Trennung vom Ungelösten aus der alkoholischen Flüssigkeit beim Erkalten ein gelber Körper ab, der aus Äther-Alkohol in fast farblosen, seidenglänzenden, bei 177—178° schmelzenden Nadeln kristallisierte und sich gemäss Mischprobe als identisch mit dem von Mielck beschriebenen vermeintlichen Oxydationsprodukt erwies. Der gelbe, in Alkohol unlösliche Rückstand war Oxindigo vom Schmelzpunkt 276°.

Da die bei 177—178° schmelzende Substanz sich als stickstoffhaltig erwies, so war damit schon die Annahme des Cumarandions hinfällig.

Die Analysen der Substanz brachten folgende Zahlen:

0,1044 g Substanz gaben 0,2270 g $CO_2$ und 0,0360 g $H_2O$.

0,1220 g Substanz gaben 0,2642 g $CO_2$ und 0,0415 g $H_2O$.

0,1875 g Substanz gaben 0,4075 g $CO_2$ und 0,0626 g $H_2O$.

Gefunden: 59,30 % C, 3,85 % H
„ 59,06 „ C, 3,80 „ H
„ 59,27 „ C, 3,73 „ H

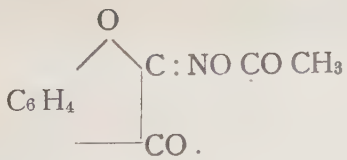
0,1010 g Substanz gaben bei 16° und 758 mm 5,8 ccm N.

0,1034 g Substanz gaben bei 15° und 756 mm 6,1 ccm N.

Gefunden: 6,74 % N
„ 6,83 „ N

Aus dem Mittelwert der Analysen berechnet sich die empirische Formel $C_{10.27}H_{7.89}N_1O_{3.91}$.

Auf diese Formel passt, in der Annahme, dass Kohlenstoff = $C_{10}$ und Wasserstoff = $H_7$ ist, der Acetylester des Oximidocumaranons:




Dieser Ester war schon von Halberkann[1] durch Umsetzung molekularer Mengen Oximnatrium und Essigsäureanhydrid in wässriger Lösung bereitet worden. Die Eigenschaften beider Köper stimmen

1) Dissertation, Rostock 1908. S. 51.

vollkommen überein; der Schmelzpunkt liegt nach Halberkann bei 177°, während ich in der Regel 178° fand. Eine Mischprobe meiner Substanz mit der von Halberkann schmolz bei 178°. Damit war die Gleichheit beider Körper bewiesen.

## Darstellungsversuch von Cumarandion aus 1-Nitro-1-brom-cumaranon-2.

Die Darstellungsmethode von Benzoylcyanid aus Phenyl-cyan-brom-nitro-methan nach W. Wislicenus[1] beruht auf der Neigung der Gruppierung $>C<^{NO_2}_{Br}$ beim Erhitzen unter Abspaltung von Stickoxyd und Brom in die Ketogruppe überzugehen.

Nach dieser Reaktion versuchte ich nun vom 1-Nitro-1-brom-cumaranon-2 zum Cumarandion zu gelangen. Ich erhitzte ca. 2 g der völlig trockenen Bromverbindung in einem Reagensglas im Luftbad auf 145° und saugte die sich entwickelnden, braunen Dämpfe mittelst der Wasserstrahlpumpe ab. Stickoxyde und Bromdämpfe konnte ich nachweisen, indem ich die Dämpfe durch zwei hintereinander geschaltete Waschflaschen leitete, von denen die erste Diphenylaminschwefelsäure, die zweite halogenfreie Kalilauge enthielt. Die Diphenylaminschwefelsäure wurde alsbald intensiv blau gefärbt, während in der

1) B. 41, 4169. (1908).

Kalilauge nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitratlösung eine starke Fällung von Silberbromid eintrat. Nach ca. drei Stunden war die Entwicklung von Stickoxyden und Bromdämpfen beendet, und wurde der Rückstand in trockenem Benzol gelöst. Es hinterblieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein braunes Öl, das in geringer Menge in Wasser gelöst mit Eisenchlorid eine intensiv rotviolette Färbung gab. Nach einiger Zeit hatten sich aus dem Öl einige derbe, farblose Nadeln abgeschieden, die auf Ton abgepresst und mit Äther gewaschen bei 136 ° schmolzen. Zwei weitere Schmelzpunkte wurden bei 137 ° und 140 ° gefunden. Obwohl der Versuch mehrmals wiederholt wurde, war es mir nicht möglich, so viel Material zu erhalten, um feststellen zu können, ob der entstandene Körper mit dem neuerdings von Fries durch Kochen von o-Oxybenzoylameisensäure mit Phosphorpentoxyd in Benzinlösung erhaltenen Cumarandion, dessen Schmelzpunkt bei 137 ° liegen soll,[1] identisch ist. Die mit konzentrierter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol angeschüttelte Substanz rief alsbald eine Grünfarbung der Schwefelsäure hervor, welche Färbung sich allmählich in dunkelblau vertiefte.[2]

---

1) Nach einer privaten Mitteilung von R. Fries an R. Stoermer.

2) Während der Drucklegung vorliegender Arbeit konnte festgestellt werden, dass die Verbindung vom Schmelzpunkt 137 ° nicht mit dem Lakton von R. Fries identisch ist, da letzteres gelb gefärbt ist, auch rief eine Mischprobe eine Depression des Schmelzpunktes um 20 ° hervor.

## Polychrome und chromotrope Salze des Oximidocumaranons.

### Natriumsalze.

Zinnoberrotes Natriumsalz. Das von Hugo[1] beschriebene rote Natriumsalz und von ihm durch Einwirkung von zwei Teilen in absolutem Alkohol gelöstem Natrium auf ein Teil Oximidocumaranon in absolut alkoholischer Lösung erhalten, ist, wie festgestellt wurde, zinnoberrot. Es ist nötig das fein kristallinische Salz nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und Äther zum Trocknen sofort in einen Exsiccator zu bringen.

0,1416 g Salz gaben 0,0554 g $Na_2SO_4$.
Für $C_8H_4O_3NNa$ berechnet: 12,46 % Na
gefunden: 12,69 „ Na.

Gelbes Natriumsalz $C_8H_4NO_3Na + H_2O$.

Die Angaben von Hugo (l. c.), wonach das rote Natriumsalz an der Luft rasch ein Molekül Wasser aufnimmt und sich gelb färbt, bestätigten sich. Dagegen ist es nicht zutreffend, dass die Farbe des gelben Salzes im Exsiccator sich nicht verändert. Das Salz färbt sich längere Zeit im Schwefelsäureexsiccator aufbewahrt orangegelb.

0,1990 g Salz gaben 0,0702 g $Na_2SO_4$.
Für $C_8H_4O_3NNa.H_2O$ berechnet: 11,33 % Na
gefunden: 11,44 „ Na.

Ein zitronengelbes Natriumsalz,

1) Dissertation, Rostock 1906. S. 19.

welches mit drei Molekülen Wasser kristallisiert wurde erhalten bei der Einwirkung einer sehr verdünnten, eiskalten, alkoholischen Natriumäthylatlösung, die bis zum Auftreten einer Trübung mit Äther versetzt wurde, auf eine eiskalte, ätherische Lösung des Oximidoketons. Das kleinkristallinische Salz wurde mit Alkohol und Äther gewaschen, auf eine Tonplatte gestrichen und an der Luft getrocknet.

0,1244 g Salz gaben 0,0376 g $Na_2SO_4$.
Berechnet für $C_8H_4O_3NNa$ mit 3 $H_2O$: 9,62% Na
gefunden: 9,80 „ Na

Ein schwefelgelbes saures Natriumsalz $(C_8H_4O_3N)_2HNa + H_2O$ wurde erhalten beim Behandeln des roten, neutralen Salzes mit einer ätherischen Lösung der Säure. Es wurde mit Äther-Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0,1888 g Salz gaben 0,0372 g $Na_2SO_4$.
Für $(C_8H_4O_3N)_2HNa + H_2O$ berechnet: 6,28% Na
gefunden: 6,38 „ Na

### Kaliumsalze.

Braunrotes Kaliumsalz. Versetzt man eine absolut ätherische Lösung des Oximidocumaranons mit einer wasserfreien, ätherischen Kaliumäthylatlösung (1 Atom K, 2—3 Moleküle $C_2H_5OH$ und ein grösserer Überschuss Äther), so fällt das Salz in ziegelroter Form aus; es nimmt mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet schliesslich eine rotbraune Farbe an.

0,1124 g Salz gaben 0,0493 g $K_2SO_4$.

Für $C_8H_4O_3NK$ berechnet: 19,44 % K

gefunden: 19,70 „ K.

Ein rosarotes Kaliumsalz wurde beim Versetzen einer absolut alkoholischen Säurelösung mit einer absolut alkoholischen Kaliumäthylatlösung erhalten. Das feinkristallinische Salz wurde abfiltriert und mit Alkohol gewaschen.

0,1252 g Salz gaben 0,0542 g $K_2SO_4$.

Für $C_8H_4O_3NK$ berechnet: 19,44 % K

gefunden: 19,44 „ K.

Ein gelbes saures Salz von der Zusammensetzung $(C_8H_4NO_3)_2HK + H_2O$ entsteht aus dem neutralen, roten Salz beim Behandeln mit einer ätherischen Lösung der Säure. Das abfiltrierte Salz wurde mit Äther gewaschen.

0,1176 g Salz gaben 0,0256 g $K_2SO_4$.

Für $(C_8H_4O_3N)_2HK$ berechnet: 9,92 % K

gefunden: 9,77 „ K.

Ein Salz von derselben Zusammensetzung erhält man aus zwei Molekelgewichtsteilen Oximidocumaranon und einem Molekelgewichtsteil Kaliumäthylat in absolut ätherischer Lösung. Es wurde mit Äther gewaschen und alsdann getrocknet.

0,2102 g Salz gaben 0,0457 g $K_2SO_4$.

Für $(C_8H_4O_3N)_2HK + H_2O$ berechnet: 9,92 % K

gefunden: 9,76 „ K.

**Ammoniumsalze.**

Ein rosafarbenes Ammoniumsalz fällt beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische oder alkoholische Lösung des Oximidocumaranons in

kleinen Blättchen aus. Es muss rasch abgesaugt und dann sofort in den Exsiccator gebracht werden.

0,1502 g Salz gaben bei 22° und 766 mm Druck 20,2 ccm N.

Für $C_8 H_4 O_8 N NH_4$ berechnet: 15,55 % N
gefunden: 15,27 „ N.

Das vorstehend beschriebene Salz geht an der Luft rasch in das gelbe saure Salz über.

0,1492 g Salz gaben bei 24° und 769 mm Druck 15,8 ccm N.

$(C_8 H_4 O_8 N)_2 H NH_4$ Berechnet: 12,24 % N
Gefunden: 11,94 „ N.

**Quecksilbersalze.**

Das Mercurosalz fällt aus einer verdünnten, alkoholischen oder wässrigen Lösung des Natriumsalzes durch vorsichtigen Zusatz einer mässig konzentrierten, wässrigen Mercuronitratlösung zunächst in kanariengelber Form aus. Fährt man mit dem Zusatz der Mercuronitratlösung fort, so scheidet sich daneben deutlich eine hellgrüne Modifikation ab. Das ausgefällte, amorphe Salz nimmt schliesslich eine einheitlich gelbe Farbe an und wird nach einigem Stehen unter der Fällungsflüssigkeit kristallinisch.

0,2596 g Salz gaben 0,168 g Hg Cl.

$C_9 H_4 O_8 N Hg$. Berechnet: 55,24 % Hg
Gefunden: 54,96 „ Hg.

Ein rein grünes Mercurosalz, das nach dem Trocknen dunkelgrün wird, erhält man bei der Verwendung möglichst konzentrierter Lösungen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Stoermer ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Stoermer für die liebenswürdige Unterstützung zu danken, die er mir bei Ausführung der Arbeit gewährte. Desgleichen danke ich Herrn Professor Dr. Michaelis für das freundliche Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

# Lebenslauf.

Geboren am 22. Dezember 1881 zu Magdeburg, besuchte ich das Real-Gymnasium zu Mainz, welches ich April 1899 mit dem Berechtigungsschein zum einj.-freiwill. Militärdienst verliess.

Ich widmete mich dann dem Apothekerberuf und konditionierte, nachdem ich meine Lehrzeit in der Apotheke des Herrn J. v. Metzen in Nierstein a. Rhein beendet hatte, in Apotheken in Karlsruhe, Leipzig, Lübeck und Hamburg. April 1905 ging ich zum Studium nach Kiel, im Wintersemester 1905/06 studierte ich in Berlin, kehrte dann wieder nach Kiel zurück und bestand dort Juni 1907 das pharmazeutische Staatsexamen mit der Note „sehr gut". Ich erledigte dann die zwecks Erlangung der Approbation als Apotheker vorgeschriebene Konditionszeit in Wesel a. Rh. und in Bremen und bezog Oktober 1908 die Universität Rostock um mich hier dem Studium der Chemie zu widmen. Juli 1908 bestand ich das chemische Verbandsexamen und war seit dieser Zeit mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt.